N.L. GLINKA

# CHIMIE GÉNÉRALE

1

**N.L. GLINKA**

# CHIMIE GÉNÉRALE

# 1

# PRÉFACE

Le cours de chimie générale du professeur N. L. Glinka jouit en U.R.S.S., et ce depuis de nombreuses années, d'une renommée justifiée. Du vivant de l'auteur ce cours a été édité 12 fois en russe et a été traduit en anglais et en plusieurs langues de l'U.R.S.S. Ce cours a permis à de nombreuses générations d'étudiants d'assimiler la chimie et aux écoliers de se préparer aux concours d'entrée. Bien souvent des ingénieurs non chimistes y font appel en cas de besoin. Cette bonne renommée du cours de chimie de N. L. Glinka s'explique tout simplement par la clarté de l'exposé, l'enchaînement logique des sujets traités et par le choix rationnel de ces sujets.

Néanmoins la période qui s'est écoulée depuis le décès de l'auteur a rendu nécessaire une certaine révision du cours. Cette révision était d'autant plus nécessaire que la chimie s'intègre de plus en plus à de nombreuses branches de l'économie nationale et que l'étude de la chimie s'impose toujours plus dans l'enseignement supérieur. D'autre part, la somme de nos connaissances en chimie s'est énormément accrue au cours de ces décennies et il fallait donc moderniser l'ouvrage. La progression des connaissances stimule le processus de la transformation de la chimie de son état de science empirique à celui d'une science de la nature s'appuyant sur des bases scientifiques aussi solides que les conceptions modernes de la structure de la matière et de la thermodynamique.

Cette révision du cours fut entreprise à l'occasion de sa 16e édition en langue russe (1973). Les chapitres consacrés à la structure de la matière, aux bases de la thermodynamique chimique, aux solutions et aux complexes ont été notablement développés. L'étude des processus d'oxydo-réduction et des propriétés des métaux et alliages a été rénovée, les données factuelles sur la chimie des différents éléments ont été remises à jour. Enfin dans la toute dernière édition, le système d'unités internationales (SI) et la terminologie adéquate ont été adoptés. Tout ce travail a été effectué par un collectif de professeurs de l'Université de Léningrad sous la rédaction du professeur V. A. Rabinovitch.

L'édition française de ce cours a été une nouvelle fois révisée et complétée. De nos jours une attention particulière doit être accordée aux aspects chimiques de l'interaction entre l'homme et son environnement ; aussi les paragraphes 72, 115, 123 et 126 traitant de ce problème ont été révisés et développés. Le professeur A. A. Makarénja a spécialement écrit pour cette édition les §§ 248 à 250 où il traite des problèmes de l'extension de l'industrie chimique et de la protection du milieu naturel, ainsi que du rôle que joue l'étude de la chimie dans nos conceptions sur le monde. En outre le paragraphe 43, dû à V. A. Rabinovitch, traite de la configuration géométrique des molécules en se fondant tant sur la méthode d'hybridation que sur celle de la répulsion des doublets électroniques de valence.

Nous espérons que le cours de chimie de N. L. Glinka sera bien accueilli par les lecteurs français.

# INTRODUCTION

**1. La matière et les formes de son mouvement.** La chimie fait partie des sciences de la nature qui ont pour objet l'étude du monde dans toute la multiplicité de ses formes et des phénomènes qui s'y produisent.

L'existence de la nature et de l'Univers est objective, indépendante de la conscience de l'homme. Le monde est matériel et tout ce qui y existe représente des formes différentes de la matière en mouvement, celle-ci se trouvant toujours en mouvement, en transformation et en développement. Le propre de la matière et de ses constituants ultimes est le mouvement considéré comme un changement continuel.

Les formes de mouvement de la matière sont des plus variées. Echauffement et refroidissement des corps, rayonnement de la lumière, courant électrique, transformations chimiques, processus du métabolisme sont autant de formes de mouvement de la matière. Les formes de mouvement de la matière peuvent se transformer les unes dans les autres. Ainsi le mouvement mécanique se transforme en mouvement thermique, le mouvement thermique en mouvement chimique, celui-ci en mouvement électrique, etc. Ces différentes transformations témoignent de l'unité des formes de mouvement qualitativement différentes et des liens mutuels qui existent toujours entre elles.

Quelles que soient les transformations des formes de mouvement, la loi fondamentale de la nature — la loi de l'indestructibilité de la matière et de son mouvement, est toujours vérifiée. Cette loi s'applique à toutes les espèces de matière et à toutes les formes de mouvement; aucune matière et aucune forme de mouvement ne peuvent surgir du néant et se réduire au néant. Cette assertion est confirmée par toute la pratique des sciences.

Les différentes formes de mouvement de la matière font l'objet de différentes sciences: la physique, la chimie, la biologie, etc. Quant aux lois générales qui régissent l'évolution de la nature, elles forment le contenu du matérialisme dialectique.

**2. La matière et ses transformations. Objet de la chimie.** En chimie on appelle *substance* toutes les espèces de matière présentant dans des conditions données des propriétés physiques bien déterminées, ainsi l'eau, le fer, le soufre, la chaux, l'oxygène, etc., sont autant de substances différentes. Ainsi le soufre se présente sous la forme de cristaux cassants, d'une couleur jaune citron, insolubles dans l'eau; sa densité est 2,07 g/cm$^3$, son point de fusion 112,8 °C; ce sont là les propriétés physiques caractéristiques du soufre.

Pour pouvoir déterminer les propriétés d'une substance, il faut l'obtenir aussi pure que possible. Parfois la présence de traces d'impuretés suffit pour que certaines propriétés de la substance en soient affectées. Ainsi, par exemple, la contamination du zinc par le fer ou le cuivre, en quantité de l'ordre du centième de pour cent, accélère son interaction avec l'acide chlorhydrique de plusieurs centaines de fois (cf. § 196).

Les substances naturelles ne sont jamais pures; elles se présentent toujours comme des mélanges de plusieurs substances différentes. L'eau naturelle, par exemple, renferme à l'état dissous de nombreux sels et des gaz. La dénomination d'un mélange se fait d'après celle de la substance prépondérante.

Les substances produites par l'industrie chimique — les *produits chimiques*, renferment elles aussi des impuretés. Pour caractériser la pureté des produits chimiques, on les qualifie en les classant par catégories: qualités technique, pure, de pureté analytique, chimiquement pure, extra-pure. Les produits de qualité technique renferment généralement beaucoup d'impuretés, les produits purs en renferment moins, ceux de pureté analytique encore moins, et les substances chimiquement pures n'en renferment que très peu. On ne produit que peu de substances extra-pures. La teneur en impuretés d'un produit chimique d'une catégorie donnée est fixée par des normes d'Etat spéciales.

Une substance pure est toujours homogène, tandis qu'un mélange peut être homogène ou hétérogène. Sont homogènes les mélanges dans lesquels on n'arrive à discerner soit à l'œil nu, soit au microscope des parties constitutives différentes. Les mélanges de gaz, les mélanges de nombreux liquides et certains alliages sont des mélanges homogènes.

Les roches, les sols, l'eau trouble, l'air poussiéreux sont des mélanges hétérogènes. Le caractère hétérogène de certains mélanges ne se révèle parfois qu'au microscope. Ainsi le sang apparaît comme un liquide homogène de couleur rouge, mais au microscope on constate qu'il est constitué par un liquide incolore dans lequel flottent des globules blancs et rouges.

L'expérience journalière nous montre que les substances subissent des transformations: une balle de plomb qui, s'échappant du canon d'un fusil, vient s'écraser sur une pierre, s'échauffe jusqu'à fondre, et

le plomb devient liquide; un objet en acier se recouvre de rouille lorsqu'il se trouve dans une atmosphère humide; le bois brûle dans le fourneau en ne laissant subsister qu'un peu de cendres; les feuilles mortes pourrissent en se transformant en terreau.

Lorsque la balle de plomb fond, son mouvement mécanique se transforme en mouvement thermique, mais comme le plomb à l'état solide et à l'état liquide est une seule et même substance, il n'a pas subi de transformation chimique.

Il en va tout autrement lorsqu'à la suite d'un chauffage prolongé à l'air le plomb se transforme en oxyde de plomb (litharge). Ici on obtient à la place du plomb une substance différente douée de propriétés différentes. De même le rouillage de l'acier, la combustion du bois, la putréfaction des feuilles conduisent à la formation de nouvelles substances.

Les phénomènes de formation de nouvelles substances à partir d'autres sont dits phénomènes *chimiques. La chimie est la science qui étudie ces transformations. Elle a pour tâche d'étudier la composition et la constitution des substances, les propriétés des substances en fonction de leur composition et de leur constitution, les conditions et les voies de leurs transformations mutuelles.*

Les transformations chimiques donnent toujours lieu à des variations des propriétés physiques. Aussi la chimie est intimement liée à la physique. Elle est également en rapport étroit avec la biologie puisque les processus biologiques s'accompagnent continuellement de transformations chimiques. Néanmoins les phénomènes chimiques ne se ramènent pas aux phénomènes physiques, de même que les phénomènes biologiques ne se réduisent pas aux phénomènes chimiques et physiques. Chaque forme de mouvement de la matière a ses particularités à elle.

CHAPITRE PREMIER

# LA THÉORIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE

L'*hypothèse atomique* sur la structure discontinue de la matière qui serait constituée de particules isolées très petites remonte à la Grèce antique. Mais les théories atomique et moléculaire scientifiques ne se sont imposées que beaucoup plus tard, aux XVIII$^{e}$-XIX$^{e}$ siècles, losque la physique commença à se fonder sur des expériences précises. En chimie les méthodes quantitatives ont été introduites dans la deuxième moitié du XVIII$^{e}$ siècle par le savant russe M. V. Lomonossov.

**3. Loi de la conservation de la masse.** Lomonossov créa auprès de l'Académie des Sciences un laboratoire de chimie, afin d'étudier l'évolution des réactions chimiques en procédant à la pesée des corps mis en œuvre et des corps formés dans les réactions. Il en déduisit la loi de la conservation de la masse (poids):

*La masse totale (et donc le poids) des substances produites dans une réaction chimique est égale à la masse totale des substances réagissantes.*

Cette loi fut formulée par Lomonossov en 1748 et en 1756 il en donna une confirmation expérimentale définitive par l'étude de la calcination des métaux en tubes scellés.

En 1789, cette loi fut établie tout à fait indépendamment par A. L. Lavoisier, célèbre chimiste français, qui démontra que dans les réactions chimiques se conservent non seulement la masse totale du système chimique, mais aussi les masses de chacun des éléments constitutifs des substances réagissantes.

En 1905, A. Einstein établit que la masse $m$ d'un corps est reliée à son énergie $E$ par la relation suivante

$$E = mc^2,$$

où $c$ est la vitesse de la lumière dans le vide qui est égale à $2{,}997925 \times \times 10^8$ m/s$^{-1}$ (soit approximativement 300 000 km/s). Cette *équation d'Einstein* s'applique tout aussi bien aux corps macroscopiques qu'aux particules du microcosme (les électrons et les protons, par exemple). Comme les réactions chimiques s'accompagnent toujours d'un dégage-

ment ou d'une absorption de chaleur (cf. § 54), dans le bilan des masses d'une réaction on devrait tenir compte de leurs variations résultant de l'énergie perdue ou gagnée. Cependant, du fait de la très grande valeur de $c^2$, les variations des masses correspondant aux énergies mises en jeu dans les réactions chimiques sont tellement petites qu'elles sont pratiquement indécelables *. Aussi n'est-il pas nécessaire de tenir compte dans le bilan des réactions chimiques des variations de masses qui correspondent aux gains ou aux pertes d'énergie.

**4. Idées de base des théories atomique et moléculaire.** Les idées de base de ces hypothèses ont été formulées en 1741 par Lomonossov dans son mémoire intitulé « Eléments de chimie mathématique », où il exposa les fondements d'une théorie corpusculaire de la structure de la matière.

Selon ses conceptions tous les corps sont constitués par des particules « insensibles », physiquement indivisibles et douées de la propriété de s'associer les unes aux autres. Les propriétés du corps seraient déterminées par les propriétés de ces particules, dont il existe deux sortes : les « éléments », qui correspondent aux atomes de nos conceptions modernes, et les corpuscules, de plus grande taille, que l'on appelle aujourd'hui des molécules.

Chacun des corpuscules a la même composition que la substance considérée. Les substances chimiquement différentes sont constituées par des corpuscules de compositions différentes. « Les corpuscules sont homogènes s'ils sont constitués par le même nombre des mêmes éléments associés de même façon ; les corpuscules sont par contre hétérogènes s'ils sont constitués par des éléments différents associés différemment ou pris en nombres différents. »

De ces définitions il apparaît que Lomonossov estimait que les substances pourraient se distinguer non seulement par la composition des corpuscules, mais aussi par une répartition différente des « éléments » dans les corpuscules. Il faisait ressortir que les corpuscules se meuvent conformément aux lois de la mécanique ; si les corpuscules étaient immobiles, ils ne pourraient entrer en collisions ou interagir autrement et ne sauraient donc subir des changements. Puisque toutes les transformations que subissent les substances sont dues au mouvement des corpuscules, on doit procéder non seulement par les méthodes de la chimie, mais aussi par les méthodes de la physique et des mathématiques.

Au cours des 200 années qui se sont écoulées depuis, ces conceptions sur la structure de la matière ont été maintes fois vérifiées et corroborées. Aujourd'hui toutes les conceptions sur la structure de la matière, sur les propriétés des corps et sur les phénomènes physiques et chimiques s'appuient sur les théories atomique et moléculaire.

Les théories atomique et moléculaire se fondent sur le principe de la structure *discontinue* de la matière : toute substance est constituée par des particules isolées, très petites. Les substances diffèrent entre elles parce que les particules qui les constituent sont différentes ; les

---

* Par exemple l'énergie dégagée par la formation d'une mole de HCl (36,461 g) à partir du chlore et de l'hydrogène ne correspond qu'à une variation de masse égale à $10^{-9}$ g.

particules constituant une substance donnée sont identiques, et celles constituant des substances différentes le sont aussi. Quelles que soient les conditions ambiantes, les particules sont toujours en mouvement ; plus la température d'un corps est élevée, plus le mouvement de ses particules constitutives est intense.

Dans la majorité des substances les particules qui les constituent sont des molécules. *La molécule est la particule ultime d'un corps qui, dans son individualité, possède encore les propriétés chimiques du corps considéré.* Les molécules sont formées, elles, par des atomes. *L'atome est la particule ultime d'un élément représentative de ses propriétés chimiques.* La molécule peut comporter des nombres d'atomes différents. Ainsi les molécules des gaz rares s'identifient aux atomes, les molécules d'hydrogène et d'azote comportent deux atomes, la molécule d'eau en comporte trois, etc. Les molécules des corps les plus complexes, des protéines conjuguées et des acides nucléiques par exemple, sont bâties avec des centaines de milliers d'atomes. Dans les molécules les atomes peuvent s'unir non seulement dans des rapports différents, mais encore avec des configurations différentes. C'est ce qui explique qu'un nombre relativement petit d'éléments suffit pour former un très grand nombre de substances diverses.

Il arrive souvent que les étudiants se demandent pourquoi la molécule constitutive d'un corps ne possède pas ses propriétés physiques. Pour donner une explication suffisamment claire, nous devons considérer des propriétés physiques telles que les températures de fusion et d'ébullition, la capacité calorifique, la résistance mécanique, la dureté, la densité, la conductibilité électrique.

Les températures de fusion et d'ébullition, la résistance mécanique et la dureté sont déterminées par les forces de liaison des molécules dans un corps donné, pris dans un état d'agrégation donné. Il s'ensuit que ces propriétés ne sauraient s'appliquer à une molécule isolée. Par contre la densité est une des propriétés pouvant caractériser une molécule isolée et qui peut donc être calculée. Or la densité d'une molécule est toujours plus grande que celle du corps correspondant (même si c'est un corps solide) puisqu'il existe toujours des interstices entre les molécules constitutives. D'autre part, les propriétés telles que la conductibilité électrique et la chaleur spécifique dépendent non des propriétés des molécules, mais de la structure du corps considéré. Pour s'en rendre bien compte, il suffit de remarquer que ces propriétés varient fortement lorsque change l'état d'agrégation, tandis que celles des molécules n'en sont pas sensiblement affectées. Nous voyons ainsi que certaines notions relatives aux propriétés physiques ne s'appliquent pas aux molécules isolées, tandis que d'autres y gardent leur signification, bien que les valeurs numériques de ces grandeurs soient différentes pour les molécules et les substances qu'elles forment.

Les particules constitutives des substances ne sont pas forcément des molécules. Nombreuses sont les substances solides et liquides qui se caractérisent par une structure ionique, la majorité des sels par exemple. D'autres substances ont une structure atomique. Nous étudierons plus en détail la structure des corps solides et liquides au chapitre V, aussi nous nous contenterons d'indiquer ici que dans le cas de substances à structure ionique ou atomique ce ne sont

plus des molécules, mais les différentes combinaisons ioniques et atomiques qui déterminent leurs propriétés chimiques.

**5. Les corps simples et les éléments chimiques.** Un des premiers chimistes qui affirma la nécessité de faire une distinction entre les *corps simples* et les *éléments chimiques* fut D. I. Mendéléev.

En effet tout corps simple peut être caractérisé par des propriétés physiques et chimiques définies. Lorsqu'un corps simple entre en réaction chimique pour donner un autre corps, il perd la plupart de ses propriétés. C'est ainsi que le fer entrant en réaction avec le soufre perd son éclat métallique, sa malléabilité, ses propriétés magnétiques, etc. Il en résulte que dans le sulfure de fer, le fer tel que nous le connaissons à l'état de corps simple n'existe plus. Mais puisqu'on peut, par des réactions chimiques adéquates, extraire du sulfure de fer du fer métallique, on dit que l'*élément* fer est partie constituante du sulfure, entendant par là que c'est l'élément constitutif du fer métallique. De même que le fer, le soufre existe dans le sulfure de fer non pas sous la forme d'une substance de couleur jaune, friable et combustible, mais en tant qu'*élément* soufre. Il en va de même pour l'hydrogène et pour l'oxygène de l'eau, qui y figurent non pas à l'état de gaz doués de propriétés qui leur sont propres, mais sous forme d'*éléments* hydrogène et oxygène. Mais lorsque ces différents éléments se trouvent à l'« état libre » et ne sont chimiquement liés à aucun autre élément, ils forment des corps simples.

On peut définir l'*élément chimique* comme l'*espèce d'atomes caractérisée par un ensemble défini de propriétés* *. Lorsque des atomes de même espèce s'unissent, on obtient des corps simples, tandis que la combinaison d'atomes d'espèces différentes donne naissance à des corps composés ou à un mélange de corps simples.

La différence entre les notions de corps simple et d'élément chimique se manifeste d'une façon particulièrement nette lorsqu'on se trouve en présence de plusieurs corps simples constitués par un seul et même élément chimique.

Prenons, par exemple, un morceau de phosphore. C'est une substance translucide, de couleur blanche, qui fond à 44,2 °C et qui est fortement toxique ; mis au contact de l'air, le phosphore devient lumineux dans l'obscurité et peut même s'y enflammer spontanément. Le phosphore est un corps simple qui ne peut donc être décomposé en donnant d'autres corps. Si cependant on chauffe le phosphore dans le vide, on constate qu'au bout de quelque temps ses propriétés se trouvent profondément modifiées ; il acquiert une teinte rouge violacé, il perd sa faculté de luire dans l'obscurité, sa toxicité disparaît et il ne risque plus de s'enflammer spontanément à l'air ; ces nouvelles propriétés se conservent lorsqu'on le refroidit. On se trouve donc en

* On trouvera au § 34 une définition de la notion d'« élément chimique » déduite de la théorie de la structure des atomes.

présence de la transformation d'une substance en une autre; mais c'est une transformation spécifique puisque la substance initiale ne se décompose pas et ne s'associe à rien d'autre. On est amené à reconnaître qu'aussi bien la substance initiale que la substance obtenue par chauffage ne sont que des formes d'existence d'un seul et même élément — le phosphore à l'état libre; la première substance s'appelle phosphore blanc et la seconde phosphore rouge.

Pour s'assurer de ce que le phosphore blanc et le phosphore rouge ne sont que des variétés d'un seul et même élément et qu'ils sont tous deux constitués par des atomes identiques, il suffit de considérer leur comportement vis-à-vis de l'oxygène; lorsqu'on chauffe en atmosphère d'oxygène les deux variétés de phosphore, il se forme un seul et même produit de réaction — l'anhydride phosphorique. Il s'ensuit que l'élément phosphore peut exister à l'état libre sous la forme de deux corps simples différents.

D'autres éléments à l'état libre peuvent exister, à l'instar du phosphore, sous la forme de plusieurs corps simples.

Lorsqu'un élément chimique peut se présenter sous plusieurs formes, on dit qu'il y a *allotropie*; les différents corps simples formés par un seul et même élément sont désignés sous le nom de *variétés allotropiques* de l'élément considéré. L'existence de plusieurs variétés allotropiques est dans certains cas déterminée par ce que leurs molécules sont constituées par des nombres d'atomes différents, et dans d'autres par ce que leurs cristaux ont des structures différentes. Ainsi, par exemple, le phosphore blanc est formé par un empilement de molécules $P_4$, et le phosphore rouge a une structure polymère tout à fait différente (cf. § 145).

A l'état naturel l'abondance relative des éléments chimiques est fort différente. L'étude de la teneur en éléments de l'écorce terrestre est l'objet de la *géochimie* dont l'élaboration est pour une bonne part due aux chimistes soviétiques V. I. Vernadsky et A. E. Fersman.

L'élément le plus répandu dans l'écorce terrestre est l'oxygène. Au deuxième plan vient le silicium (27 %), puis viennent l'aluminium, le fer, lecalcium, le sodium, le potassium, le magnésium et l'hydrogène. Ces neuf éléments représentent plus de 98 % de la masse de l'écorce terrestre, l'ensemble de tous les autres éléments ne représentant donc que 2 %. Parmi ces derniers éléments figurent les éléments aussi largement utilisés que le sont le cuivre, le zinc, le plomb, le nickel, le soufre, le phosphore, etc.

Pour caractériser le taux d'abondance des éléments dans l'écorce terrestre Fersman a introduit la notion de pourcentage atomique, c'est-à-dire le pourcentage des atomes des éléments dans l'écorce terrestre. Les pourcentages atomiques diffèrent pour un même élément des pourcentages pondéraux. Ainsi, d'après le nombre d'atomes dans l'écorce terrestre, l'hydrogène occupe la troisième place (17 %) et d'après la masse totale, la neuvième place (1 %).

**6. Loi des proportions définies et constantes et loi des proportions multiples.** Les idées de Lomonossov sur la structure de la matière, n'ayant pas été comprises par ses contemporains, tombèrent dans l'oubli. D'ailleurs, à l'époque, il était impossible de les soumettre à une vérification expérimentale. Au XVIII^e^ siècle la théorie atomique et moléculaire ne pouvait être développée plus avant parce que manquaient les lois définissant les proportions des substances entrant en réaction, ainsi que la composition de l'espèce chimique formée dans ces réactions. Ces lois n'ont été établies qu'à la fin du XVIII^e^ — début du XIX^e^ siècle.

Dès que fut découverte, à la fin du XVIII^e^ siècle, la loi de la conservation de la masse, les méthodes d'étude quantitatives furent universellement admises en chimie. La composition quantitative de nombreuses substances a alors été précisée et il en découla la *loi des proportions définies et constantes*:

*Les proportions en poids des éléments constitutifs d'une espèce chimique définie sont définies et constantes et ne dépendent nullement du procédé utilisé pour l'obtenir.*

Nombreux sont les éléments dont la combinaison donne naissance à différentes espèces chimiques, se distinguant par des rapports définis entre les masses des éléments qui les constituent. Ainsi le carbone se combinant avec l'oxygène peut former deux composés: l'un est l'oxyde de carbone (II) renfermant 42,88 % (en masse) de carbone * et 57,12 % (en masse) d'oxygène; l'autre est le bioxyde de carbone ou gaz carbonique qui contient 27,29 % (en masse) de carbone et 72,71 % (en masse) d'oxygène. Dalton, après étude des combinaisons de ce type, énonça en 1803 la loi dite des proportions multiples:

*Lorsque deux éléments se combinent entre eux pour donner plusieurs composés chimiques, les masses de l'un des éléments qui se combinent avec la même masse de l'autre sont entre elles dans des rapports rationnels, c.-à-d. de nombres entiers petits.*

Dalton était partisan de la théorie de la structure atomique de la matière, et la loi qu'il énonça confirmait cette théorie. La loi de Dalton confirme en effet que les combinaisons chimiques ne renferment les éléments constitutifs qu'en proportions bien déterminées. Calculons, par exemple, les masses d'oxygène s'unissant à une même masse de carbone pour donner, d'une part, l'oxyde de carbone (II) et, d'autre part, le gaz carbonique. Pour ce faire, nous devons prendre le rapport des quantités exprimant la teneur en oxygène et en carbone de chacun de ces deux oxydes. On trouve alors que par unité de masse de carbone le gaz carbonique renferme deux fois plus d'oxygène que l'oxyde de carbone (II).

---

* Nous désignerons les pourcentages des masses des constituants par le symbole % (en masse) et les pourcentages en volume par % (en vol.).

| Composé | Teneur en % (masse) | | Nombre d'unités de masse d'oxygène par unité de masse de carbone |
|---|---|---|---|
| | carbone | oxygène | |
| Oxyde de carbone (II) | 42,88 | 57,12 | 1,33 |
| Bioxyde de carbone (gaz carbonique) | 27,29 | 72,71 | 2,66 |

Le fait que les éléments ne figurent dans les combinaisons chimiques qu'en proportions définies démontre que la matière a une structure discontinue. En développant la théorie atomique, Dalton a introduit la notion d'atomes, peu différente de celle que nous utilisons aujourd'hui, ainsi que la notion des masses atomiques relatives des éléments; comme unité de masse atomique Dalton adopta la masse de l'atome le plus léger, celle de l'hydrogène, et dressa, pour la première fois dans l'histoire de la chimie, un tableau des masses atomiques de 14 éléments.

La loi des proportions définies et constantes et la loi des proportions multiples découlent tout naturellement de la théorie atomique et moléculaire. Les substances à structure moléculaire sont constituées de molécules identiques; il est donc évident que leur composition soit invariable. Lorsque deux éléments se combinent en proportions multiples en donnant plusieurs espèces chimiques, les atomes de ces éléments s'unissent pour former des molécules de compositions différentes, mais bien définies. Ainsi, la molécule d'oxyde de carbone (II) comporte un atome d'oxygène et un atome de carbone, tandis que la molécule de gaz carbonique renferme deux atomes d'oxygène et un atome de carbone. Il est clair que la masse totale d'oxygène revenant à une même masse de carbone est dans le gaz carbonique deux fois plus grande que dans l'oxyde de carbone.

A la différence de la loi de la conservation de la masse, dont la validité a été confirmée par des découvertes ultérieures, les lois des proportions définies et constantes et des proportions multiples n'ont pas une portée aussi générale. La découverte des isotopes (§ 34) a montré que le rapport des masses des éléments entrant dans la composition d'une substance donnée n'est constant que dans la mesure où la composition isotopique des éléments est constante. Si la composition isotopique d'un élément change, la composition massique du composé change également. Ainsi, par exemple, l'eau lourde (§ 72) renferme près de 20% (en masse) d'hydrogène, tandis que l'eau ordinaire n'en contient que 11 %.

Au début du XX^e^ siècle, N. S. Kournakov (cf. § 195), à la suite d'une étude des alliages métalliques, a mis en évidence l'existence de composés de composition variable. Dans ces composés, à l'unité de masse d'un élément donné revient une masse variable de l'autre élément. Ainsi, dans le composé formé par le bismuth et le thallium, à une unité de masse du thallium peut correspondre de 1,24 à 1,82 unités de masse du bismuth.

Dans les années trente du XX[e] siècle, on se rendit compte que les composés de composition variable se rencontraient non seulement parmi les composés formés par des métaux, mais aussi parmi d'autres solides, par exemple, les oxydes, les composés de métaux avec le soufre, l'azote, le carbone, l'hydrogène.

Pour nombre de composés on a déterminé les limites de variation de la composition. C'est ainsi que pour le bioxyde de titane $TiO_2$, à l'unité de masse du titane peut correspondre de 0,65 à 0,67 unité de masse d'oxygène; la formule devrait donc s'écrire $TiO_{1,9-2,0}$. Il est bien évident que les formules de ce type indiquent non pas la composition moléculaire, ces composés ayant d'ailleurs une structure atomique et non pas moléculaire, mais des limites de variation de leur composition.

Les limites de variation de la composition des composés de ce type sont très diverses et varient encore avec la température.

Si deux éléments forment plusieurs composés de composition variable, la loi des proportions multiples ne s'y applique pas. Le titane forme avec l'oxygène plusieurs oxydes de compositions variables, dont les plus connus sont $TiO_{1,46-1,56}$ et $TiO_{1,9-2,0}$. Il est bien évident que dans ces cas-là la loi des proportions multiples ne peut être valable.

La loi des proportions multiples est également en défaut dans le cas de substances dont les molécules comportent un grand nombre d'atomes. On connaît, par exemple, des hydrocarbures de formules $C_{20}H_{42}$ et $C_{21}H_{44}$. Les nombres d'unités de masse d'hydrogène qui s'unissent à l'unité de masse du carbone sont entre eux dans le rapport de nombres entiers, mais ces nombres ne sont pas petits.

**7. Loi de la combinaison des gaz en volume. Loi d'Avogadro.** Le savant français Gay-Lussac, à qui l'on doit la loi bien connue de la dilatation des gaz, a effectué les premières études quantitatives des combinaisons de corps gazeux. En mesurant les volumes des gaz avant et après réaction chimique entre eux, il a établi la *loi de la combinaison des gaz en volume*, ou loi chimique de Gay-Lussac:

*Lorsque des gaz entrent en réaction, les volumes gazeux combinés sont entre eux dans le rapport de nombres entiers petits; le volume du composé gazeux formé est également dans un rapport simple avec les volumes des gaz composants.*

Par exemple, lorsqu'on fait réagir deux volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène, on obtient deux volumes de vapeur d'eau.

Il est bien évident que tous les volumes sont rapportés aux mêmes conditions de température et de pression.

En 1811, le physicien italien Avogadro expliqua l'existence de rapports simples entre les volumes des gaz entrant en réaction chimique en énonçant la loi suivante:

*Dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz simples ou composés contiennent un nombre égal de molécules.*

L'énoncé de cette loi introduisait dans la science la notion de *molécules*, définies comme les particules ultimes des substances. La notion d'atomes, particules ultimes d'éléments chimiques, conservait toute sa signification. Avogadro tenait à souligner expressément que les molécules des corps simples ne devaient pas être identifiées aux atomes, les molécules étant généralement polyatomiques.

La mise en œuvre de la loi d'Avogadro a permis de tirer des conclusions relatives à l'atomicité des molécules gazeuses; il a été suggéré notamment que l'hydrogène, le chlore, l'oxygène et l'azote étaient diatomiques, ce qui permettait d'expliquer les rapports existant entre les volumes gazeux, qui avaient été établis par Gay-Lussac.

La loi d'Avogadro a joué un rôle important pour la détermination des masses atomiques des éléments et des masses moléculaires des corps composés (voir § 9).

**8. Masses atomique et moléculaire. Définition de la mole.** La principale méthode de détermination des masses moléculaires des substances gazeuses se fonde sur la loi d'Avogadro. Mais il faut d'abord préciser les unités utilisées pour exprimer les masses atomiques et moléculaires.

Tout d'abord le calcul des masses atomiques était fondé sur la masse de l'atome d'hydrogène, l'élément le plus léger, qui avait été posée égale à un. Mais comme les masses atomiques de la majorité des éléments sont déterminées à partir de la composition de leurs oxydes, les calculs étaient en fait effectués en prenant l'oxygène comme élément de référence, de masse 16. Le rapport des masses de l'oxygène et de l'hydrogène était posé égal à 16 : 1. Plus tard, des mesures plus précises ont montré que ce rapport était égal à 15,874 : 1, ou encore 16 : 1,0079. Une modification de la masse atomique de l'oxygène aurait entraîné la nécessité de modifier les masses atomiques de la majorité des éléments. Aussi a-t-on décidé de conserver pour l'oxygène la masse atomique 16 et d'adopter pour l'hydrogène la valeur 1,0079.

Ainsi, comme unité de masse atomique on adopte la $^{1}/_{16}$ partie de la masse atomique de l'oxygène; cette unité a reçu le nom d'*unité à base d'oxygène*. Par la suite il a été démontré que l'oxygène naturel était un mélange d'isotopes (§ 34), de sorte que cette unité ne caractérise que la valeur moyenne des masses atomiques des isotopes naturels de l'oxygène. Une telle unité s'avérait inadéquate pour la physique atomique, aussi les physiciens ont-ils précisé que l'unité de masse atomique était égale à $^{1}/_{16}$ de la masse atomique de l'isotope $^{16}O$. Ainsi se sont constituées deux échelles de masses atomiques, celle des physiciens et celle des chimistes, ce qui prêtait à confusion.

En 1961, on a adopté un système unique de masses atomiques relatives, dont l'élément de référence est l'isotope du carbone dont la masse atomique est fixée à 12; l'*unité de masse atomique* est donc égale à 1/12 de la masse de cet isotope. Dans ce système les masses

atomiques relatives de l'oxygène et de l'hydrogène sont respectivement égales à 15,9994 et à 1,0079 unités de masse atomique (u.m.a.).

Aujourd'hui on appelle *masse atomique relative* (ou tout court *masse atomique*) *d'un élément la masse de son atome exprimée en unités de masse atomique.*

La masse d'une molécule d'une substance est égale à la somme des masses des atomes qui la constituent; la masse moléculaire est donc égale à la somme des masses atomiques correspondantes. Ainsi, par exemple, la masse moléculaire de la molécule d'hydrogène, qui comporte deux atomes, est égale à 2,0158 u.m.a.; la masse moléculaire de l'eau, dont la molécule est formée par deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène, est égale à: $15{,}9994 + 2 \cdot 1{,}0079 = 18{,}0152$ u.m.a., etc. Par conséquent, *on appelle masse moléculaire relative* (ou tout court *masse moléculaire*) *d'un corps simple ou composé la masse de sa molécule exprimée en unités de masse atomique.*

On notera qu'il y a peu de temps encore, au lieu de dire « masse atomique » et « masse moléculaire », on disait « poids atomique » et « poids moléculaire ».

A côté des unités de masse et de volume, on utilise en chimie une unité de mesure de quantité de matière appelée *mole* (symbole: mol).

*La mole est la quantité de matière contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12.*

Pour utiliser correctement la notion « mole », on doit indiquer dans chaque cas concret la nature des entités élémentaires qu'on a en vue. On doit, par exemple, faire la distinction entre une mole d'atomes H, une mole de molécules $H_2$ et une mole d'ions $H^+$.

Actuellement le nombre d'unités de structure contenues dans une mole de matière (c'est le *nombre d'Avogadro*) est connu avec une grande précision. Dans les calculs on adopte généralement la valeur $6{,}02 \cdot 10^{23}$.

La masse d'une mole d'une substance donnée est la *masse molaire.* On exprime généralement la masse molaire en g/mole. Comme une mole de n'importe quelle substance renferme le même nombre d'entités élémentaires, la masse molaire ($M$, g/mole) est proportionnelle à la masse de l'unité correspondante, donc à la masse atomique (ou moléculaire) relative de la substance considérée ($M_{rel}$, u.m.a.):

$$M = KM_{rel}$$

où $K$ est un facteur de proportionnalité, le même pour toutes les substances.

On se rend aisément compte que $K = 1$. En effet, pour l'isotope du carbone $^{12}C$, $M_{rel} = 12$ u.m.a. et sa masse molaire est, par définition même de la mole, égale à 12 g/mole. Ainsi, puisque les valeurs numériques de $M$ (g/mole) et de $M_{rel}$ (u.m.a) sont confondues, $K = 1$. Il s'ensuit que la *masse molaire d'une substance, exprimée en grammes, a la même valeur numérique que celle de sa masse atomique*

(*ou moléculaire*) *relative exprimée en u.m.a.* Par exemple, la masse molaire de l'hydrogène atomique est égale à 1,0079 g/mole, celle de l'hydrogène moléculaire à 2,0158 g/mole et celle de l'oxygène moléculaire à 31,9988 g/mole.

La loi d'Avogadro affirme qu'un même nombre de molécules occupe, dans les mêmes conditions de température et de pression, un même volume. D'autre part, une mole d'une substance quelconque renferme, par définition, le même nombre de particules. Il s'ensuit qu'*à température et pression données, une mole de n'importe quelle substance gazeuse occupe le même volume.*

Il est facile de trouver le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions dites *normales*, c'est-à-dire à la pression atmosphérique normale (101,325 kPa ou 760 mm Hg) et à la température de 0 °C. L'expérience donne que dans les conditions normales 1 litre d'oxygène a une masse de 1,43 g. Par conséquent, le volume occupé dans les mêmes conditions de température et de pression par une mole d'oxygène (32 g) est égal à 32 :1,43 = 22,4 l. On arrive au même résultat en calculant le volume occupé par une mole d'hydrogène, de gaz carbonique, etc.

*Une mole de n'importe quel gaz occupe dans les conditions normales un volume de* 22,4 l. Ce volume est le *volume molaire* du gaz dans les conditions normales *.

**9. Détermination des masses moléculaires des substances gazeuses.** En général, pour trouver la masse moléculaire relative d'une substance (exprimée en u.m.a) on détermine la masse molaire de cette même substance qui, exprimée en grammes, lui est numériquement égale. Si la substance est gazeuse, la masse molaire se laisse déterminer par application de la loi d'Avogadro.

Selon la loi d'Avogadro des volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. Il s'ensuit que le rapport des masses des volumes égaux de deux gaz doit être égal au rapport de leurs masses moléculaires qui s'expriment par les mêmes nombres que leurs masses molaires :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

$m_1$ et $m_2$ sont les masses du premier et du deuxième gaz et $M_1$ et $M$ en sont les masses molaires.

---

* Pour un gaz parfait, dans les conditions normales, le volume molaire est égal à (22,4138 ± 0,0070) litres. Les volumes molaires des gaz réels sont différents entre eux et diffèrent de la valeur de 22,4138 l. Dans la majorité des cas ces écarts ne se manifestent qu'à la quatrième décimale ; il convient donc d'adopter pour les gaz réels la valeur de 22,4 litres ; si on désire une meilleure précision, on doit connaître le volume molaire du gaz étudié.

Le rapport de la masse d'un gaz donné à la masse d'un volume égal d'un deuxième gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, est désigné sous le nom de *densité relative du premier gaz par rapport à celle du second.*

Par exemple, la masse de 1 l de gaz carbonique vaut 1,98 g et celle d'un litre d'hydrogène est égale, dans les mêmes conditions, à 0,09 g. La densité du gaz carbonique par rapport à celle de l'hydrogène est donc : 1,98 :0,09 = 22.

Désignons par $D$ la densité relative $m_1/m_2$ d'un gaz. On a

$$D = \frac{M_1}{M_2}$$

d'où

$$M_1 = DM_2$$

*La masse molaire d'un gaz est égale au produit du rapport de sa densité à celle d'un autre gaz par la masse molaire de ce gaz de référence.*

Bien souvent les densités des gaz sont rapportées à celle de l'hydrogène qui est le gaz le plus léger de tous. Comme la masse molaire de l'hydrogène est égale à 2,0158 g/mole, la formule servant au calcul des masses molaires s'écrit

$$M_1 = 2{,}0158\,D$$

En posant égale à 2 la masse molaire de l'hydrogène

$$M_1 = 2D$$

Appliquant cette formule au calcul de la masse molaire du bioxyde de carbone, dont la densité par rapport à celle de l'hydrogène est égale à 22, on trouve

$$M_1 = 2 \cdot 22 = 44$$

On utilise aussi pour le calcul des masses molaires des gaz les valeurs de leurs densités par rapport à la densité de l'air. Bien que l'air soit un mélange de plusieurs gaz, on peut néanmoins invoquer la *masse molaire moyenne de l'air*, déduite de sa densité par rapport à l'hydrogène. Cette masse molaire vaut 29 g/mole.

En désignant par $D_{\text{air}}$ la densité d'un gaz étudié par rapport à la densité de l'air, on obtient l'équation servant au calcul des masses molaires

$$M_1 = 29D_{\text{air}}$$

On peut déterminer la masse molaire d'une substance (et par suite la masse moléculaire relative) par un autre procédé, fondé sur la notion de volume molaire d'une substance à l'état gazeux. On commence par déterminer le volume qu'occupe, dans les conditions normales, une masse donnée du corps étudié à l'état gazeux ; on calcule ensuite la masse de 22,4 litres de cette substance dans les

mêmes conditions. La valeur ainsi obtenue est la masse molaire de cette substance (en g/mole).

**Exemple.** A 0 °C et sous une pression de 101,325 kPa, une masse de 0,7924 g de chlore occupe un volume de 250 ml. Calculer la masse moléculaire relative du chlore.

Calculons la masse du chlore occupant un volume de 22,4 l (22 400 ml):

$$m = \frac{22\,400 \cdot 0{,}7924}{250} \approx 71 \text{ g}$$

La masse molaire du chlore est égale à 71 g/mole et la masse moléculaire relative du chlore à 71 u.m.a.

Généralement le volume d'un gaz est déterminé dans des conditions différant des conditions normales. Pour ramener le volume ainsi déterminé au volume correspondant aux conditions normales, on utilise les équations exprimant les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac :

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

où $V$ est le volume qu'occupe un gaz à la pression $P$ et à la température $T$ ; $V_0$ son volume à la pression normale $P_0$ (101,325 kPa ou 760 mm Hg) et à la température $T_0$ (273 K) *.

On peut également calculer les masses molaires des gaz en appliquant l'*équation d'état des gaz parfaits* (équation de Clapeyron-Mendéléev)

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

où $P$ est la pression du gaz en Pa ; $V$ son volume en $m^3$ ; $m$ la masse du gaz en g ; $M$ sa masse molaire en g/mole ; $T$ la température absolue K ; $R$ est la constante universelle des gaz égale à 8,314 J/(mole·K).

Si le volume est exprimé en litres, l'équation ci-dessus s'écrit

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

Ces différents procédés permettent de déterminer les masses moléculaires non seulement des substances gazeuses, mais aussi de toutes les substances passant par échauffement à l'état gazeux sans subir de décomposition. Une charge de substance donnée est d'abord vaporisée, puis on détermine le volume, la température et la pression de la vapeur. Les calculs ultérieurs sont effectués de la même manière que pour les gaz.

Les masses moléculaires déterminées par ces différents procédés ne sont pas parfaitement exactes, parce que les lois des gaz étudiées et

* Plus exactement à 273,15 K.

l'équation de Clapeyron ne sont rigoureuses qu'aux très basses pressions (cf. § 10). On arrive à des valeurs plus précises de masses moléculaires en faisant appel aux procédés analytiques (cf. § 13).

**10. Pression partielle d'un gaz.** En déterminant les masses moléculaires des gaz, on est souvent obligé de les récolter au-dessus d'un bain d'eau, de sorte que la mesure de son volume est entachée d'une erreur due à ce que le gaz est saturé en vapeur d'eau. Pour obtenir une valeur précise de la pression de ce gaz on doit tenir compte de la pression partielle de la vapeur d'eau.

Dans les conditions ordinaires les gaz sont miscibles en toutes proportions. Chacun des gaz du mélange est caractérisé par sa *pression partielle*. La pression partielle est la pression qu'exercerait la quantité du gaz considéré se trouvant dans le mélange si ce gaz occupait seul le volume occupé par le mélange, et ce à la même température.

La loi des pressions partielles due à Dalton s'énonce:

*La pression totale d'un mélange de gaz n'entrant pas en réaction chimique les uns avec les autres est égale à la somme de leurs pressions partielles.*

Supposons que l'on ait collecté au-dessus d'un bain d'eau à 20 °C un volume de 570 ml de gaz, à la pression de 104,1 kPa. Cette pression est la somme de deux pressions: la pression partielle du gaz étudié et la pression de la vapeur d'eau saturée. Cette dernière pression présente à chaque température une valeur bien déterminée; à 20 °C elle est égale à 2,34 kPa (cf. § 71). La pression partielle du gaz est donc égale à 104,1—2,34 = 101,76 kPa. Pour ramener le volume mesuré aux conditions normales il convient de porter dans l'équation non la pression totale du mélange gazeux (104,1 kPa) mais la pression partielle du gaz (101,76 kPa):

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{101{,}77 \cdot 570 \cdot 273}{101{,}325\,(273+20)} = 533 \text{ ml}$$

Si on n'avait pas tenu compte de la pression de la vapeur d'eau, on aurait trouvé

$$V_0 = \frac{104{,}1 \cdot 570 \cdot 273}{101{,}325\,(273+20)} = 546 \text{ ml}$$

On aurait donc commis une erreur de 13 ml, soit 2,5 %, ce qui n'est acceptable que pour des calculs d'estimation.

Toutes les lois des gaz étudiées — la loi de Dalton, la loi de Gay-Lussac et la loi d'Avogadro, sont approchées. Elles ne sont rigoureuses qu'aux très faibles pressions, lorsque la distance moyenne entre les molécules est beaucoup plus grande que leurs propres dimensions, et les interactions mutuelles des molécules sont négligeables. Aux pressions usuelles ces lois ne sont vérifiées qu'approximativement et aux fortes pressions on constate des écarts importants par rapport à ces lois.

**11. Les équivalents et la loi des nombres proportionnels.** Il découle de la loi des proportions définies et constantes que les éléments s'unissent dans des proportions quantitatives bien déterminées. C'est pour cette raison que l'on introduit en chimie les notions d'équivalents et de masses équivalentes.

Actuellement on appelle *équivalent d'un élément la quantité de cet élément qui est susceptible de se combiner ou de se substituer à une mole d'atomes d'hydrogène dans une réaction chimique.* Ainsi, par exemple, dans les composés $HCl$, $H_2S$, $NH_3$, $CH_4$ les équivalents du chlore, du soufre, de l'azote et du carbone sont respectivement égaux à 1 mole, 1/2 mole, 1/3 mole et 1/4 mole.

La masse de l'équivalent d'un élément porte le nom de *masse équivalente.* Dans les exemples ci-dessus les masses équivalentes des éléments pris dans le même ordre sont égles à 34,45 g/mole, 32/2 = = 16 g/mole, 14/3 = 4,67 g/mole, 12/4 = 3 g/mole.

On détermine les équivalents et les masses équivalentes soit par analyse des composés, soit à partir des résultats de la substitution d'un élément à un autre. Pour déterminer l'équivalent (ou la masse équivalente) d'un élément, il n'est pas indispensable de choisir un composé hydrogéné ; on peut les calculer connaissant la composition du composé que forme l'élément considéré avec tout autre élément dont on connaît l'équivalent ou la masse équivalente.

**Exemple.** Par réaction de 1,50 g de sodium avec du chlore en excès, on a obtenu 3,81 g de chlorure de sodium. Calculer la masse équivalente du sodium ($E_{Na}$)et son équivalent,sachant que la masse équivalente du chlore est 35,45 g/mole.

Des données du problème on tire que dans le chlorure de sodium à 1,50 g de sodium s'unissent 3,81 — 1,50 = 2,31 g de chlore. Par conséquent,

$E_{Na}$ g/mole de sodium équivaut à 35,45 g/mole de chlore

1,50 g de sodium équivaut à 2,31 g de chlore

Par suite

$$E_{Na} = \frac{1,50 \cdot 35,45}{2,31} = 23,0 \text{ g/mole}$$

La masse molaire des atomes de sodium (numériquement égale à la masse atomique relative du sodium) est de 23,0 g/mole. On voit que les masses équivalente et molaire des atomes de sodium coïncident ; il s'ensuit que l'équivalent du sodium vaut une mole.

Nombreux sont les éléments qui forment entre eux plusieurs combinaisons. Il en résulte que l'équivalent et la masse équivalente d'un élément peuvent avoir des valeurs différentes suivant la nature du composé qui avait été utilisé pour en faire le calcul. Mais dans tous ces cas les différents équivalents (ou les différentes masses équivalentes) d'un seul et même élément sont entre eux dans le rapport de nombres entiers petits. Ainsi, par exemple, les masses équivalentes du carbone, calculées en partant de la composition du bioxyde de car-

bone et de l'oxyde de carbone (II), sont respectivement égales à 3 g/mole et à 6 g/mole; le rapport de ces masses est égal à 1 : 2.

Il est parfois commode d'utiliser à côté de la masse équivalente la notion de volume équivalent, qui est le volume qu'occupe dans des conditions données 1 équivalent de la substance considérée. Par exemple, dans les conditions normales, le volume équivalent de l'hydrogène est égal à 11,2 l/mole, et celui de l'oxygène à 5,6 l/mole.

Les notions d'équivalent et de masse équivalente peuvent être étendues aux corps composés. *On appelle équivalent d'un corps composé une quantité de ce corps qui est susceptible de réagir en totalité avec un équivalent d'hydrogène, ou plus généralement avec un équivalent de toute autre substance* *.

L'introduction en chimie de la notion d'équivalent a permis de formuler une loi appelée *loi des nombres proportionnels*:

*Les substances entrent en réaction en quantités proportionnelles à leurs équivalents.*

Pour traiter certains problèmes il peut être commode d'utiliser un autre énoncé de cette même loi:

*Les masses (ou les volumes) des substances entrant en réaction sont proportionnelles à leurs masses (volumes) équivalentes.*

La section de la chimie où l'on étudie la composition qualitative des substances et les rapports quantitatifs (massiques ou volumiques) existant entre les corps qui entrent en réaction est intitulée *stœchiométrie*. Aussi les calculs des rapports quantitatifs existant entre les éléments dans les corps composés ou entre les substances entrant en réactions chimiques (cf. § 15) sont-ils dits calculs *stœchiométriques*. Ces calculs sont fondés sur les lois de la conservation de la masse, des proportions définies et constantes et les lois régissant les gaz—lois de Gay-Lussac et d'Avogadro. Ces lois sont les lois fondamentales de la stœchiométrie.

**12. Détermination des masses atomiques. La valence.** La loi d'Avogadro permet de déterminer le nombre d'atomes entrant dans la composition des molécules de gaz simples. L'étude du rapport des volumes impliqués dans les réactions auxquelles prenait part l'un des gaz suivants — hydrogène, oxygène, azote, chlore, a permis d'inférer que les molécules de ces gaz étaient diatomiques. Il s'ensuit qu'une fois que fut déterminée la masse moléculaire relative de l'un de ces gaz, il devenait possible de trouver aussitôt la masse atomique relative de l'élément correspondant en divisant par deux la masse moléculaire. On avait trouvé que la masse moléculaire du chlore était égale à 70,90; sa masse atomique était donc égale à 70,90 : 2 = 35,45.

---

* Pour le calcul des équivalents de corps composés — acides, bases, sels. voir § 15.

On utilise plus souvent la méthode de détermination des masses atomiques qui avait été suggérée en 1858 par le chimiste italien S. Cannizzaro. Dans ce procédé on détermine les masses moléculaires d'un nombre aussi grand que possible de composés gazeux ou facilement volatils de l'élément considéré. Disposant des résultats d'analyse de ces composés, on calcule le nombre d'unités de masse atomique revenant à cet élément dans les molécules des différents composés. Le nombre le plus petit est adopté comme masse atomique.

Illustrons cette méthode par un exemple. On a rassemblé dans le Tableau 1 les masses moléculaires de plusieurs composés du carbone ainsi que le pourcentage du carbone dans ces composés. Dans la dernière colonne on indique la masse du carbone contenu dans la molécule de chaque composé, calculée à partir de la masse moléculaire de chaque composé et du pourcentage du carbone dans ce composé.

*Tableau 1*

**Masses moléculaires de plusieurs composés du carbone et pourcentage du carbone dans ces composés**

| Composé | Masse moléculaire, u.m.a. | Teneur en carbone, % (en masse) | Masse du carbone par molécule, u.m.a. |
|---|---|---|---|
| Bioxyde de carbone | 44 | 27,27 | 12 |
| Oxyde de carbone (II) | 28 | 42,86 | 12 |
| Acétylène | 26 | 92,31 | 24 |
| Benzol | 78 | 92,31 | 72 |
| Ether éthylique | 74 | 64,86 | 48 |
| Acétone | 58 | 62,07 | 36 |

Les données du Tableau 1 montrent que la plus petite masse du carbone contenue dans les molécules des composés répertoriés est égale à 12 u.m.a. Il en résulte que la masse atomique du carbone ne saurait être supérieure à 12 u.m.a. (que ce soit 24 ou 36 u.m.a.). S'il en était autrement, on devrait conclure que les molécules de bioxyde de carbone et d'oxyde de carbone (II) renferment des fractions d'atome de carbone. Il n'y a aucune raison non plus de supposer que la masse atomique du carbone pourrait être inférieure à 12 u.m.a. puisque l'on ne connaît aucune molécule contenant moins de 12 u.m.a. de carbone. C'est précisément cette masse-là qui dans les réactions chimiques est échangée sans fractionnement par les molécules. Toutes les autres masses du carbone sont multiples de 12. Donc la masse atomique du carbone est bien égale à 12 u.m.a.

La mise en œuvre de la méthode de Cannizzaro ne permet de déterminer que les masses atomiques d'éléments faisant partie de composés gazeux ou qui s'évaporent aisément. Or la majorité des métaux ne forment pas de composés qui s'évaporent facilement. C'est pour cela

que l'on utilise une méthode de détermination des masses atomiques des métaux fondée sur l'existence d'une corrélation entre la masse atomique de l'élément et la chaleur spécifique du corps simple correspondant pris à l'état solide.

En 1819 les savants français P. L. Dulong et A. Petit avaient trouvé, lors des mesures de la chaleur spécifique des métaux, que le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple à l'état solide par la masse molaire des atomes de l'élément correspondant était approximativement le même pour la majorité des éléments. La valeur moyenne de ce produit est égale à 26 J/(mole·K). Etant donné que ce produit représente la quantité de chaleur requise pour élever de 1° la température d'une mole d'atomes de l'élément considéré, on l'appelle la *chaleur spécifique atomique*. Cette corrélation est connue sous le nom de *règle de Dulong et Petit*:

*La chaleur spécifique atomique de la majorité des corps simples, à l'état solide, est comprise entre* 22 *et* 29 J/mole·K [*en moyenne elle est voisine de* 26 J/(mole·K)].

Il résulte de la règle de Dulong et Petit qu'en divisant 26 par la chaleur spécifique d'un corps simple, grandeur aisément mesurable, on obtient l'ordre de grandeur de la masse molaire des atomes de l'élément et, par suite, la valeur approchée de sa masse atomique.

Ces différentes méthodes de détermination des masses atomiques ne fournissent pas de résultats bien exacts ; la raison en est que, d'une part, la précision des déterminations des masses moléculaires à partir des densités de vapeur n'atteint au mieux que 1 % et, d'autre part, la règle de Dulong et Petit ne peut fournir que des valeurs approchées des masses atomiques. Néanmoins, disposant des valeurs approchées obtenues à l'aide de ces méthodes, il devient facile de déterminer les valeurs exactes. Il suffit pour cela de comparer les valeurs approchées des masses molaires des atomes de l'élément avec sa masse équivalente. Une telle comparaison s'avère d'autant plus utile qu'entre la masse molaire des atomes de l'élément et sa masse équivalente il existe une corrélation dans laquelle figure également la valence de l'élément. Il importe donc de préciser la notion de valence.

*La valence.* La notion de valence avait été introduite dans la chimie au milieu du XIXe siècle. Le lien entre la valence d'un élément et sa position dans le système périodique avait été établi par Mendéléev, qui avait en outre introduit la notion de valence variable. Le développement de la théorie de la structure atomique et moléculaire a permis de donner une justification physique de la valence.

La notion de valence est loin d'être simple. Aussi en existe-t-il plusieurs définitions, chacune exprimant un des aspects de cette notion. La définition qui paraît être la plus générale est la suivante: *la valence d'un élément est l'aptitude de ses atomes à se combiner avec d'autres atomes dans des proportions définies.*

Initialement on avait choisi comme unité de valence la valence de l'atome d'hydrogène. La valence d'un autre élément pouvait alors s'exprimer par le nombre maximal d'atomes d'hydrogène pouvant se combiner avec un atome de cet élément, ou auxquels peut se substituer un atome de cet élément. La valence ainsi définie est appelée valence par rapport à l'hydrogène; ainsi dans $HCl$, $H_2O$, $NH_3$, $CH_4$, la valence par rapport à l'hydrogène est égale à 1 pour le chlore, à 2 pour l'oxygène, à 3 pour l'azote et à 4 pour le carbone.

Comme en général la valence de l'oxygène est égale à deux, on peut, connaissant la composition ou la formule d'un composé oxygéné d'un élément quelconque, déterminer sa valence en multipliant par deux le nombre d'atomes d'oxygène que s'associe un atome de cet élément. La valence ainsi déterminée est la valence par rapport à l'oxygène; par exemple, dans $N_2O$, $CO$, $SiO_2$, $SO_3$, la valence par rapport à l'oxygène est égale à 1 pour l'azote, à 2 pour le carbone, à 4 pour le silicium et à 6 pour le soufre.

Les valences par rapport à l'hydrogène et par rapport à l'oxygène sont différentes pour la plupart des éléments: par exemple, la valence du soufre par rapport à l'hydrogène est égale à 2 ($H_2S$) et par rapport à l'oxygène elle est égale à 6 ($SO_3$). Par ailleurs, la majorité des éléments présentent dans différentes combinaisons des valences différentes. Le carbone, par exemple, forme avec l'oxygène deux oxydes: l'oxyde de carbone $CO$ (II) et le bioxyde de carbone $CO_2$. Dans l'oxyde le carbone est bivalent et dans le bioxyde il est tétravalent. Ces exemples montrent qu'on ne peut, en général, caractériser la valence d'un élément par un seul nombre.

En plus de la valence par rapport à l'hydrogène ou par rapport à l'oxygène, la capacité des atomes d'un élément donné à se combiner les uns avec les autres ou avec les atomes d'autres éléments peut être caractérisée par le nombre de liaisons chimiques établies par l'atome de cet élément (covalence, voir § 38) ou encore par le nombre d'atomes entourant directement l'atome considéré (la coordinence, voir § 51 et § 203). Nous examinerons ces notions plus en détail après avoir pris connaissance de la théorie de la structure atomique.

La théorie atomique conjointement avec la définition de la « masse équivalente » permettent de déduire une relation simple entre la valence de l'élément dans un composé donné, la masse molaire de ses atomes et sa masse équivalente. Supposons, par exemple, que la valence par rapport à l'hydrogène d'un élément soit égale à l'unité. Cela signifie qu'une mole d'atomes de cet élément peut se combiner ou se substituer à une mole d'atomes d'hydrogène, c'est-à-dire à un équivalent d'hydrogène. Il s'ensuit que la masse équivalente de cet élément est égale à la masse molaire de ses atomes. Mais si la valence de l'élément était égale à deux, la masse molaire de ses atomes ne peut coïncider avec sa masse équivalente: cette dernière sera alors deux fois plus petite que la masse molaire. C'est ainsi que

la masse équivalente de l'oxygène (8 g/mole) est égale à la moitié de la masse molaire de ses atomes (16 g/mole) puisqu'une mole d'atomes d'oxygène se combine avec deux moles d'atomes d'hydrogène, soit avec deux équivalents d'hydrogène (1,0079 g d'hydrogène se combine avec 16/2 = 8 g d'oxygène). La masse équivalente de l'aluminium, qui est trivalent, est trois fois plus petite que la masse molaire de ses atomes, etc.

On arrive ainsi au résultat suivant : *la masse équivalente d'un élément est égale à la masse molaire de ses atomes, divisée par la valence que présente cet élément dans la combinaison considérée.* Cette relation peut s'écrire

$$\text{Masse équivalente} = \frac{\text{Masse molaire des atomes}}{\text{Valence}}$$

ou bien

$$\text{Valence} = \frac{\text{Masse molaire des atomes}}{\text{Masse équivalente}}$$

La valence définie par cette dernière relation est appelée *valence stœchiométrique* de l'élément. L'application de cette relation permet de préciser la masse atomique d'un élément si l'on connaît la valeur approchée et la valeur exacte de sa masse équivalente. On commence par trouver la valence stœchiométrique de l'élément en divisant la valeur approchée de la masse molaire des atomes de l'élément par la masse équivalente. Or, puisque la valence stœchiométrique s'exprime toujours par un nombre entier, le résultat de la division est toujours arrondi au nombre entier le plus proche. En multipliant ensuite la masse équivalente par la valence, on obtient la valeur exacte de la masse molaire des atomes de l'élément, qui est numériquement égale à sa masse atomique.

**Exemple.** La masse équivalente de l'indium est égale à 38,273 g/mole et sa chaleur spécifique à 0,222 J/g·K. Déterminer la masse atomique de l'indium.

En appliquant la règle de Dulong et Petit, nous déterminons la valeur approchée de la masse molaire des atomes d'indium :

$$26 : 0{,}222 = 117 \text{ g/mole}$$

En divisant ensuite cette valeur approchée par la masse équivalente, nous déterminons la valence de l'indium :

$$117 : 38{,}273 \approx 3$$

Multipliant maintenant la masse équivalente par la valence, nous trouvons la masse molaire des atomes d'indium :

$$38{,}273 \cdot 3 = 114{,}82 \text{ g/mole}$$

Par suite la masse atomique de l'indium est 114,82 u.m.a.

**13. Le symbolisme chimique.** Les symboles modernes servant à désigner les éléments chimiques furent introduits dans la chimie par

Berzelius en 1813. Il proposa de désigner chacun des éléments par la lettre initiale de leur nom latin. Par exemple, le symbole de l'oxygène (Oxygenium) est O, celui du soufre (Sulfur) est S et celui de l'hydrogène (Hydrogenium) est H. Lorsque les noms de plusieurs éléments commencent par la même lettre, on adjoint à la lettre initiale une des lettres suivantes du nom latin. Ainsi le carbone (Carboneum) a pour symbole C, le calcium (Calcium) Ca, le cuivre (Cuprum) Cu, etc.

Les symboles chimiques ne servent pas seulement à désigner l'élément, mais encore ils indiquent une masse déterminée; chaque symbole représente soit un atome de l'élément, soit une mole de ses atomes, soit enfin une masse égale ou proportionnelle à la masse molaire de cet élément. Ainsi C désigne soit un atome de carbone, soit une mole d'atomes de carbone, soit 12 unités de masse de carbone (généralement 12 g).

Les formules des espèces chimiques indiquent elles aussi non seulement la composition, mais aussi les quantités et les masses. Chaque formule dénote soit une molécule, soit une mole, soit une masse égale ou proportionnelle à la masse molaire de l'espèce chimique représentée. $H_2O$ représente, par exemple, soit une molécule d'eau, soit une mole d'eau, soit 18 unités de masse d'eau (généralement 18 g).

Les corps simples sont également représentés par des formules indiquant le nombre d'atomes contenus dans une molécule du corps simple: par exemple, la formule de l'hydrogène est $H_2$. Si la composition atomique de la molécule d'un corps simple n'est pas exactement connue, s'il est constitué par des molécules contenant des nombres différents d'atomes ou s'il présente une structure non pas moléculaire, mais atomique ou métallique, on désigne ce corps simple par le symbole de l'élément. Ainsi, par exemple, le corps simple phosphore est représenté par le symbole P, car suivant les conditions le phosphore peut être constitué de molécules contenant un nombre différent d'atomes ou bien peut présenter une structure polymère.

On établit la formule d'une espèce chimique donnée en se fondant sur les résultats de son analyse élémentaire. Ainsi, d'après les données d'une analyse élémentaire, le glucose est formé de 40,00 % (en masse) de carbone, de 6,72 % (en masse) d'hydrogène et de 53,28 % (en masse) d'oxygène. Les masses de ces constituants sont donc entre elles dans le rapport de 40,00 : 6,72 : 53,28. On désigne la formule cherchée par $C_xH_yO_z$, où $x$, $y$ et $z$ sont respectivement les nombres d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la molécule. Les masses atomiques de ces éléments sont égales à 12,01, 1,01 et 16,00 u.m.a. Par suite on doit trouver dans la composition d'une molécule de glucose $12{,}01x$ u.m.a. de carbone, $1{,}01y$ u.m.a. d'hydrogène et $16{,}00z$ u.m.a. d'oxygène. Le rapport de ces masses est $12{,}01x : 1{,}01y : 16{,}00z$; or l'analyse nous a renseignés sur la va-

leur de ce rapport. On peut donc écrire

$$12{,}01x : 1{,}01y : 16{,}00z = 40{,}00 : 6{,}72 : 53{,}28$$

D'après la règle de calcul des rapports on a

$$x : y : z = \frac{40{,}00}{12{,}01} : \frac{6{,}72}{1{,}01} : \frac{53{,}28}{16{,}00}$$

soit $x : y : z = 3{,}33 : 6{,}65 : 3{,}33 = 1 : 2 : 1$.

Il s'ensuit que dans la molécule de glucose un atome de carbone se trouve combiné à deux atomes d'hydrogène et à un atome d'oxygène. Cette condition se trouve vérifiée dans les formules: $CH_2O$, $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, etc. La première de ces formules est dite formule *empirique* (ou la *plus simple*); la masse moléculaire correspondante est 30,02 u.m.a. Pour savoir quelle est la formule réelle ou *moléculaire*, on doit connaître la masse moléculaire de la substance considérée. Le glucose se décompose par chauffage sans se volatiliser; sa masse moléculaire peut cependant être déterminée par les méthodes décrites au chapitre VII; on la trouve égale à 180 u.m.a. En comparant cette masse moléculaire avec la masse moléculaire répondant à la formule la plus simple, on se rend aisément compte que la formule du glucose doit être $C_6H_{12}O_6$.

Ayant appris la manière de dresser les formules chimiques, il devient facile de comprendre le procédé utilisé pour déterminer les valeurs exactes des masses moléculaires. Nous avons déjà mentionné que les méthodes de détermination des masses moléculaires ne fournissent pas, en général, de résultats parfaitement exacts. Néanmoins, si l'on connaît la valeur approchée de la masse moléculaire et la composition centésimale, on peut établir la formule exprimant la composition atomique de la molécule de l'espèce chimique étudiée. Puisque la masse d'une molécule est la somme des masses de ses atomes constitutifs, la sommation des masses des atomes entrant dans la composition de la molécule nous fournit sa masse en u.m.a., donc la masse moléculaire de l'espèce chimique. La précision de cette masse correspond à la précision de l'analyse élémentaire de l'espèce chimique.

**14. Principales classes des substances minérales.** Toutes les substances sont subdivisées en corps simples et en corps composés. Les corps simples sont constitués par un seul élément et les corps composés par plusieurs. Les corps simples se subdivisent à leur tour en métaux et non-métaux ou métalloïdes *. Cette dernière subdivision

* La dénomination « métalloïde » a été introduite par Berzelius en 1808 pour désigner les corps simples non métalliques. Cette désignation est peu heureuse puisque « métalloïde » signifie « semblable aux métaux ».

est fondée sur la différence des propriétés physiques des corps simples.

Les *métaux* présentent des propriétés « métalliques » caractéristiques: éclat métallique, malléabilité, ductilité; ils peuvent être laminés en feuilles et étirés en fils, ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. A la température ordinaire tous les métaux sont solides (sauf le mercure qui est liquide).

Les *non-métaux* ne présentent pas d'éclat, sont fragiles et mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Certains sont gazeux dans les conditions habituelles.

Les corps composés sont subdivisés en substances organiques et en substances minérales; on désigne sous le nom de composés organiques les composés du carbone *. Tous les autres corps composés sont dits composés minéraux (non organiques).

Dans la pratique chimique les composés minéraux les plus courants sont les oxydes, les bases, les acides et les sels. Ces principales classes de composés minéraux sont étudiées en détail dans les cours d'enseignement secondaire, aussi nous n'indiquerons ici que les données les plus importantes.

On appelle *oxyde* toute combinaison d'un ou plusieurs corps simples avec l'oxygène et l'on distingue: les *anhydrides d'acides* $Cl_2O$, $I_2O_5$, $SO_2$, $SO_3$, $N_2O_3$, $N_2O_5$, $B_2O_3$, $CO_2$, $SiO_2$, etc.; les *oxydes basiques* $Na_2O$, $CaO$, $Al_2O_3$, $FeO$, $ZrO_2$, $ThO_2$, etc.; les *oxydes salins* $Mn_3O_4$, $Pb_3O_4$, $U_3O_8$ (mot qui tend à disparaître); les *peroxydes* $Na_2O_2$, $BaO_2$, $MgO_2$, $ZnO_2$, etc.

Parmi les oxydes basiques, on distingue aussi les *oxydes indifférents* quand le métal associé à l'hydrogène, gardant la même valence, leur permet de fonctionner comme anhydrides ou comme oxydes basiques. On peut citer, par exemple, $Al_2O_3$ qui donne des aluminates ou des sels d'aluminium.

Quand le métal est polyvalent, il peut fournir plusieurs oxydes; par les valences basses, il donne des oxydes basiques, par les valences hautes, des anhydrides, par exemple: le manganèse produit $MnO$ et $Mn_2O_3$ oxydes basiques et $MnO_2$, $MnO_3$, $MnO_7$ anhydrides d'acides.

Certains éléments peuvent donner des oxydes mixtes quand on les prend sous deux valences différentes.

Pour la nomenclature**, on adopte le mot *oxyde* suivi du nom du métal et de sa valence: $FeO$ oxyde de fer (II), $Fe_2O_3$ oxyde de fer (III).

Dans le cas d'anhydrides, on se reporte au nom de l'oxyacide correspondant, par exemple: $P_2O_5$ est l'anhydride orthophosphorique.

---

* Les composés du carbone les plus simples ($CO$, $CO_2$, $H_2CO_3$ et les carbonates, $HCN$ et les cyanures, les carbures et certains autres) sont étudiés en chimie minérale.

** La nomenclature est donnée ici d'après les ouvrages français correspondants.

3—0984

Beaucoup d'oxydes gardent encore des noms vulgaires, par exemple: $CaO$ chaux vive, $ZrO_2$ zircone, etc.

Les *bases*, définies à l'origine comme des substances donnant des sels lorsqu'on les faisait agir avec des acides, ont vu leur définition évoluer en même temps que celle de ces derniers. Aux corps autrefois appelés bases on donne maintenant le nom d'*hydroxydes* ou *hydrates d'oxydes*. En réalité, ils ne forment pas un groupe homogène et l'on est maintenant obligé de distinguer entre hydroxydes vrais $M(OH)_x$ et hydrates d'oxydes $M_xO_y \cdot nH_2O$.

Dans la formule des *acides* on trouve, d'une part, l'hydrogène susceptible d'être remplacé par un métal, et le groupe (reste) acide ; le nombre d'atomes d'hydrogène est égal à la valence du groupe acide. Exemples d'acides: acide chlorhydrique $HCl$, acide sulfurique $H_2SO_4$, acide nitrique $HNO_3$, acide acétique $CH_3COOH$.

La principale propriété chimique des acides est leur faculté de former des sels avec les bases. Par exemple, par réaction avec l'hydroxyde de sodium, les acides donnent des sels de sodium:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$NaOH + NHO_3 = NaNO_3 + H_2O$$

Les acides sont classés d'après leur force, leur basicité et la présence d'atomes d'oxygène dans leurs formules. On distingue les acides forts et les acides faibles (§ 84). Les acides forts les plus connus sont les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique.

On entend par *basicité* d'un acide le nombre d'atomes d'hydrogène figurant dans la molécule d'un acide et pouvant être remplacés par un métal pour donner un sel. Des acides tels que les acides acétique et chlorhydrique sont des acides monobasiques; l'acide sulfurique est dibasique et l'acide orthophosphorique $H_3PO_4$ est un acide tribasique.

Tous les acides se subdivisent en acides oxygénés (oxacides) renfermant de l'oxygène ($H_2SO_4$, $HNO_3$) et en acides non oxygénés ($HCl$, $H_2S$).

Les dénominations des acides ont pour racine le nom de l'élément dont ils dérivent. Les acides non oxygénés sont caractérisés par le suffixe *hydrique*: $HCl$ — acide chlorhydrique, $H_2S$ — acide sulfhydrique, $HCN$ — acide cyanhydrique. Les noms d'oxacides ont également pour racine le nom de l'élément dont ils dérivent complétée par le suffixe *ique*: $HNO_3$ — acide nitrique, $H_2CrO_4$ — acide chromique. Dans le cas où un élément peut former plusieurs acides, le radical reste le même mais le suffixe change, suivant la valence qu'y manifeste l'élément. Les noms d'acide où l'élément de base a la

valence maximale prennent le suffixe *ique*; si la valence est plus faible, les noms d'acides prennent le suffixe *eux*. Par exemple, $HNO_3$ — acide nitrique, $HNO_2$ — acide nitreux; $H_3AsO_4$ — acide arsénique, $H_3AsO_3$ — acide arsénieux. Il est possible par ailleurs qu'un seul et même oxyde donne lieu à plusieurs acides, se distinguant les uns des autres par le nombre de molécules d'eau associées. Le nom d'acide comportant le plus grand nombre de molécules d'eau prend le préfixe *ortho* et celui d'acide en comportant le moins, le préfixe *méta*. C'est ainsi que l'acide $H_3PO_4$, où à une molécule d'anhydride phosphorique $P_2O_5$ sont associées trois molécules d'eau, est appelé acide orthophosphorique; l'acide $HPO_3$ est appelé, lui, acide métaphosphorique, car il est formé par l'union de l'anhydride $P_2O_5$ et d'une seule molécule d'eau. On notera que cette nomenclature n'est pas bien rigoureuse. A côté des suffixes et préfixes cités, on en rencontre d'autres; par ailleurs, nombre d'acides conservent les dénominations qui à la longue sont devenues habituelles.

Les composés formés par le remplacement de l'hydrogène d'un acide par un métal ou des groupes hydroxyles d'une base par un groupe acide sont appelés *sels*.

Les noms de sels simples sont formés à partir de ceux d'ions constitutifs. Les sels d'acides non oxygénés prennent le suffixe *ure*, et les sels d'acides oxygénés le suffixe *ate* dans le cas de la plus grande valence de l'élément déterminant l'acide, et *ite* pour les valences inférieures. Les sels de l'acide chlorhydrique sont les chlorures, de l'acide sulfhydrique, les sulfures, de l'acide sulfurique, les sulfates et ceux de l'acide sulfureux, les sulfites.

Dans les noms de sels formés par des métaux à valence variable, celle-ci est indiquée entre parenthèses par des chiffres romains, comme pour les oxydes et les bases: $FeSO_4$ est le sulfate de fer (II), $Fe_2(SO_4)_3$ est le sulfate de fer (III). Il faut considérer à part les sels *acides* (sels contenant des atomes d'hydrogène acides). Les noms de sels acides ont pour préfixes *hydrogéno* qui sert à indiquer la présence d'atomes d'hydrogène non remplacés par le métal; lorsque le nombre de ces atomes d'hydrogène non remplacés est égal ou supérieur à deux, leur nombre est indiqué par les préfixes numéraux grecs *di*, *tri*, etc. Ainsi $Na_2HPO_4$ est l'hydrogénophosphate de sodium et $NaH_2PO_4$ est le dihydrogénophosphate de sodium.

Dans la vieille nomenclature, on considérait des sels formés par neutralisation incomplète de la base comme des sels *basiques*. Ils sont considérés maintenant du point de vue de la nomenclature, comme des sels *doubles* contenant les anions $O^{2-}$ et $OH^-$, et leur nom est précédé par des préfixes *oxy* et *hydroxy*. Par exemple $BiONO_3$ est l'oxynitrate de bismuth, $Al(OH)Cl_2$ est l'hydroxychlorure d'aluminium.

Nous donnons ci-après les noms des sels de plusieurs acides les plus communs.

| Acide | | Noms des sels neutres correspondants |
|---|---|---|
| *Nom* | *Formule* | |
| Nitrique | $HNO_3$ | Nitrates |
| Nitreux | $HNO_2$ | Nitrites |
| Aluminique | $H_3AlO_3$ | Aluminates |
| Borique (ortho-) | $H_3BO_3$ | Borates (orthoborates) |
| Bromhydrique | $HBr$ | Bromures |
| Iodhydrique | $HI$ | Iodures |
| Silicique | $H_2SiO_3$ | Silicates |
| Manganique | $HMnO_4$ | Permanganates |
| Métaphosphorique | $HPO_3$ | Métaphosphates |
| Arsénique | $H_3AsO_4$ | Arsénates |
| Arsénieux | $H_3AsO_3$ | Arsénites |
| Orthophosphorique | $H_3PO_4$ | Orthophosphates (phosphates) |
| Pyrophosphorique | $H_4P_2O_7$ | Pyrophosphates |
| Sulfurique | $H_2SO_4$ | Sulfates |
| Sulfureux | $H_2SO_3$ | Sulfites |
| Carbonique | $H_2CO_3$ | Carbonates |
| Phosphoreux | $H_3PO_3$ | Phosphites |
| Fluorhydrique | $HF$ | Fluorures |
| Chlorhydrique | $HCl$ | Chlorures |
| Perchlorique | $HClO_4$ | Perchlorates |
| Chlorique | $HClO_3$ | Chlorates |
| Hypochloreux | $HClO$ | Hypochlorites |
| Chromique | $H_2CrO_4$ | Chromates |
| Cyanhydrique | $HCN$ | Cyanures |

15. **Calculs chimiques.** Le résultat pratique le plus important de la théorie atomique et moléculaire a été la possibilité d'effectuer des calculs chimiques. Cette possibilité de calcul repose sur le fait que la composition des espèces chimiques définies peut s'expliciter par les formules chimiques et que les réactions entre espèces chimiques sont décrites par des équations chimiques.

*Calculs à l'aide des formules.* Les formules chimiques recèlent de nombreuses informations sur les espèces chimiques qu'elles représentent. Elles révèlent tout d'abord les éléments constitutifs de la substance ainsi que le nombre d'atomes de chacun de ces éléments contenus dans la molécule. Elles permettent aussi de calculer plusieures grandeurs caractéristiques de l'espèce chimique définie. Ci-dessous nous indiquons les calculs les plus importants.

Le calcul de la *masse moléculaire* d'une espèce chimique s'effectue en additionnant les masses atomiques des atomes constitutifs de la molécule.

On calcule la *masse équivalente* de l'espèce chimique considérée à partir de sa masse molaire. La masse équivalente d'un acide est égale à sa masse molaire divisée par la basicité de l'acide. La masse équivalente d'une base est égale au quotient de sa masse molaire par la valence du métal dont dérive la base. La masse équivalente d'un sel est égale au quotient de sa masse molaire par le produit de la valence du métal par le nombre de ses atomes dans la molécule.

**Exemples.**

$HNO_3$. Masse molaire 63 g/mole. Masse équivalente 63 : 1 = 63 g/mole.
$H_2SO_4$. Masse molaire 98 g/mole. Masse équivalente 98 : 2 = 49 g/mole.
$Ca(OH)_2$. Masse molaire 74 g/mole. Masse équivalente 74 : 2 = 37 g/mole.
$Al_2(SO_4)_3$. Masse molaire 342 g/mole. Masse équivalente 342 : (2·3) = 57g/mole.

De même que pour les corps simples la masse équivalente d'un corps composé peut avoir plusieurs valeurs, si ce corps est susceptible de participer à différents types de réactions chimiques. Ainsi le sel acide $NaHSO_4$ peut entrer en réaction aussi bien avec l'hydroxyde de sodium qu'avec l'hydroxyde de baryum:

$$NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$$

$$NaHSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + NaOH + H_2O$$

Une même quantité de sel réagit dans le premier cas avec une mole d'une base formée par un métal monovalent (donc avec un équivalent de la base) et dans le second cas, avec une mole d'une base formée par un métal bivalent (donc avec deux équivalents de la base). De ce fait la masse équivalente de $NaHSO_4$ est dans le premier cas égale à la masse molaire du sel (120 g) et dans le second à la masse molaire divisée par deux (60 g).

*Composition centésimale des corps composés.* Généralement on exprime la composition d'un corps composé en pour cent en masse. Calculons, par exemple, la teneur en magnésium du carbonate de magnésium $MgCO_3$. Nous allons calculer d'abord sa masse moléculaire: elle est égale à $24{,}3 + 12 + 3\cdot16 = 84{,}3$ u.m.a. En prenant cette valeur pour 100 % nous calculons le pourcentage du magnésium: $x = 24{,}3\cdot100/84{,}3 = 28{,}8$ % (en masse).

*Masse de 1 litre de gaz à 0 °C et à la pression atmosphérique normale* (101,325 kPa *ou* 760 mm Hg). Une mole de n'importe quel gaz occupe dans les conditions normales un volume de 22,4 l. Par suite la masse de 1 l de gaz est, dans les mêmes conditions, égale au quotient de sa masse molaire par 22,4.

*Volume occupé par une masse donnée de gaz.* Si le gaz se trouve à 0 °C et à la pression atmosphérique normale, le calcul se fait à partir du volume molaire (22,4 l/mole). Mais si le gaz se trouve dans des conditions de température et de pression différentes, on calculera le volume à l'aide de l'équation de Clapeyron

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

(voir § 9 pour les notations utilisées). Cette même équation permet d'effectuer le calcul inverse — la détermination de la masse d'un volume donné de gaz.

*Calculs basés sur les équations chimiques.* Selon la théorie atomique et moléculaire, une réaction chimique consiste en ce que les particules

des corps entrant en réaction sont transformées en particules des produits de cette réaction. Connaissant la composition des corps de base et celles des produits de la réaction, on peut exprimer n'importe quelle réaction par une *équation chimique*. Après avoir écrit l'équation chimique on s'assure que les nombres d'atomes figurant dans les deux membres sont égaux. Comme on ne peut modifier les formules des espèces chimiques qui y participent, l'égalité des nombres d'atomes ne peut être atteinte que par un choix adéquat des coefficients placés devant les formules des espèces chimiques initiales et finales.

Parfois au lieu d'écrire l'équation complète de la réaction on n'en donne qu'un schéma indiquant les substances qui entrent en réaction et celles qui en résultent. Dans ces cas on remplace le signe d'égalité par une flèche ; par exemple le schéma de la combustion de l'hydrogène sulfuré s'écrit :

$$H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$$

On utilise les équations chimiques pour effectuer toutes sortes de calculs concernant les réactions. Rappelons à ce propos que chaque formule figurant dans l'équation d'une réaction chimique représente une mole de la substance concernée. Par suite, connaissant les masses molaires des espèces chimiques concernées ainsi que les coefficients de l'équation, on peut déterminer les rapports quantitatifs entre les espèces chimiques entrant en réaction et celles qui en résultent. Ainsi l'équation

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

indique que deux moles d'hydroxyde de sodium réagissent avec une mole d'acide sulfurique pour donner une mole de sulfate de sodium et deux moles d'eau. Les masses molaires des espèces chimiques figurant dans cette équation sont : $M_{NaOH} = 40$ g/mole ; $M_{H_2SO_4} = 98$ g/mole ; $M_{Na_2SO_4} = 142$ g/mole ; $M_{H_2O} = 18$ g/mole. Aussi cette équation peut-elle être énoncée comme suit : 80 grammes d'hydroxyde de sodium réagissent avec 98 grammes d'acide sulfurique en donnant 142 grammes de sulfate de sodium et 36 grammes d'eau *.

Dans le cas où la réaction fait intervenir des substances gazeuses, l'équation de la réaction indique également les rapports existant entre les volumes de ces gaz.

**Exemple.** Calculer le volume d'oxygène pris dans les conditions normales, consommé dans la combustion de 1 gramme d'alcool éthylique $C_2H_5OH$.

La masse moléculaire de l'alcool éthylique est égale à $12 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 16 + 1 = 46$ u.m.a. Sa masse molaire est donc égale à 46 g/mole. Conformément

* Il est bien évident que les masses des corps entrant en réaction peuvent être exprimées non seulement en grammes, mais aussi en autres unités, en kilogrammes, en tonnes, etc., sans que les rapports quantitatifs en soient affectés.

à la réaction de combustion de l'alcool éthylique

$$C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

a combustion d'une mole d'alcool consomme trois moles d'oxygène, ce qui revient à dire que la combustion de 46 g d'alcool consomme $22{,}4 \cdot 3 = 67{,}2$ litres d'oxygène. Donc pour brûler 1 gramme d'alcool on doit dépenser $\frac{67{,}2 \cdot 1}{46} = 1{,}46$ l d'oxygène pris dans les conditions normales.

## CHAPITRE II

# LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS DE MENDÉLÉEV

Après que la théorie atomique et moléculaire fût bien établie, l'événement le plus marquant en chimie fut la découverte de la loi périodique. La découverte de cette loi (1869) fut l'œuvre du grand chimiste russe D. I. Mendéléev; l'importance de cette découverte fut telle qu'elle détermina pour des décennies le développement de la chimie. En s'appuyant sur la loi périodique Mendéléev établit une classification périodique des éléments, qui contribua grandement à l'étude des propriétés des éléments chimiques et au développement de la théorie de la structure de la matière.

La découverte de Mendéléev fut précédée de plusieurs tentatives de systématisation des éléments chimiques. Mais comme toutes ces tentatives ne se fixaient pour tâche que de les classer en groupes suivant la similitude des propriétés chimiques de différents éléments, chaque élément était considéré comme une individualité sans aucun lien avec tous les autres éléments.

**16. La loi périodique de Mendéléev.** A la différence de ses prédécesseurs, Mendéléev était persuadé qu'il devait exister entre tous les éléments chimiques un lien défini grâce auquel tous les éléments pourraient être embrassés comme un ensemble unique. Il arriva à conclure que la classification des éléments devait être fondée sur la masse atomique relative des éléments.

Disposant les éléments connus dans l'ordre de croissance de leurs masses atomiques, Mendéléev constata que les éléments présentant des propriétés chimiques semblables apparaissent à des intervalles réguliers dans le tableau ainsi dressé; cela impliquait la périodicité des propriétés des éléments.

Cette répétition régulière des propriétés des éléments dressés dans l'ordre des masses atomiques conduisit Mendéléev à énoncer une *loi périodique* qu'il formula comme suit:

*Les propriétés des corps simples, ainsi que les formes et les propriétés des combinaisons d'éléments, varient périodiquement en fonction des masses atomiques des éléments* *.

* A l'époque on disait non pas « masses atomiques relatives », mais « poids atomiques ».

Pour illustrer la variation périodique des propriétés, décelée par Mendéléev, classons dans l'ordre croissant des masses atomiques les vingt premiers éléments chimiques en indiquant au-dessous de leurs symboles chimiques les valeurs approchées de leurs masses atomiques et les formules de leurs composés oxygénés répondant à la valence la plus grande de chaque élément envers l'oxygène :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **H** | **He** | **Li** | **Be** | **B** | **C** | **N** |
| hydrogène 1 | hélium 4 | lithium 6,9 | béryllium 9 | bore 10,8 | carbone 12 | azote 14 |
| $H_2O$ | — | $Li_2O$ | $BeO$ | $B_2O_3$ | $CO_2$ | $N_2O_5$ |
| **O** | **F** | **Ne** | **Na** | **Mg** | **Al** | **Si** |
| oxygène 16 | fluor 19 | néon 20,2 | sodium 23 | magnésium 24,3 | aluminium 27 | silicium 28,1 |
| — | $F_2O$ | — | $Na_2O$ | $MgO$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ |
| **P** | **S** | **Cl** | **Ar** | **K** | **Ca** | |
| phosphore 31 | soufre 32,1 | chlore 35,5 | argon 39,9 | potassium 39,1 | calcium 40,1 | |
| $P_2O_5$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ | — | $K_2O$ | $CaO$ | |

Dans ce tableau seul le potassium fait exception à la loi d'accroissement des masses atomiques puisqu'il devrait pour y satisfaire se placer avant l'argon. Nous verrons plus tard que cette interversion trouve sa justification dans la théorie moderne de la structure atomique. Sans nous attarder sur l'hydrogène et l'hélium, voyons comment varient les propriétés des autres éléments chimiques.

Le lithium est un métal monovalent réagissant violemment avec l'eau pour former l'hydroxyde de lithium. A la suite du lithium vient le béryllium qui est également un métal, mais un métal bivalent, également capable de décomposer l'eau à la température ordinaire, mais lentement. Vient ensuite le bore, élément trivalent à propriétés non métalliques peu prononcées et se comportant à certains égards comme un élément métallique. L'élément suivant est le carbone qui est quadrivalent et non métallique. Viennent ensuite : l'azote, élément à propriétés nettement non métalliques ; l'oxygène, non-métal typique, et enfin le fluor, l'élément non métallique le plus actif, appartenant au groupe des halogènes.

Nous voyons ainsi que les propriétés nettement métalliques chez le lithium s'atténuent progressivement d'un élément à l'autre pour être remplacées par des propriétés non métalliques, particulièrement prononcées chez le fluor. Simultanément, à mesure qu'augmente la masse atomique, la valence par rapport à l'oxygène augmente d'une unité à partir du lithium (exception faite du fluor, dont la valence par rapport à l'oxygène est égale à l'unité ; cela résulte des particu-

larités de la structure de l'atome de fluor que nous étudierons plus tard).

Si le changement des propriétés se poursuivait dans le même sens, l'élément faisant suite au fluor — le néon, aurait dû présenter des propriétés non métalliques encore plus marquées. Or, le néon est un gaz rare ne se combinant à aucun autre élément et dénué de propriétés aussi bien propres aux métaux qu'aux non-métaux.

Aussitôt après le néon vient le sodium, métal monovalent analogue au lithium; on retrouve pour ainsi dire la rangée précédente, puisqu'après le sodium viennent le magnésium, élément analogue au béryllium, puis l'aluminium qui, bien qu'élément métallique, est trivalent comme le bore non métallique et présente certaines propriétés des non-métaux. Après l'aluminium viennent le silicium, élément non métallique quadrivalent, à de nombreux égards semblable au carbone, le phosphore pentavalent ressemblant par ses propriétés chimiques à l'azote, le soufre, élément à propriétés nettement non metalliques, le chlore, élément non métallique très actif, appartenant, comme le fluor, au groupe des halogènes. Cette rangée se termine comme la précédente par un gaz rare — l'argon.

L'examen de l'évolution des propriétés de tous les autres éléments montre qu'elle s'effectue en gros dans le même ordre que pour les seize premiers éléments (H et He exceptés). A la suite de l'argon on retrouve un élément alcalin monovalent, le potassium, puis un métal bivalent, le calcium, analogue au magnésium, et ainsi de suite.

Ainsi, le *changement des propriétés des éléments chimiques avec l'accroissement de leur masse atomique ne s'effectue pas continuellement dans un même sens, mais présente une allure périodique.* Après une rangée d'éléments on retrouve des propriétés caractéristiques du début de cette première rangée, les éléments suivants de la nouvelle rangée reproduisant dans la même succession les propriétés des éléments de la première rangée, à quelques différences qualitatives et quantitatives près.

**17. La classification périodique des éléments.** Les rangées d'éléments à l'intérieur desquelles les propriétés varient progressivement comme dans la rangée commençant par le lithium et se terminant par le néon, ou celle allant du sodium à l'argon, ont été dénommées *périodes* par Mendéléev. En disposant ces deux rangées l'une audessous de l'autre de telle sorte qu'au-dessous du lithium on trouve le sodium et au-dessous du néon l'argon, on aboutit à la disposition suivante des éléments:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |

Avec cette disposition les éléments de propriétés analogues et de même valence comme le lithium et le sodium, le béryllium et le mag-

nésium, etc., se retrouvent les uns au-dessous des autres dans une même colonne verticale.

En répartissant tous les éléments par périodes, celles-ci étant disposées les unes au-dessous des autres de manière à ce que les éléments de propriétés analogues et formant des combinaisons similaires appartiennent aux mêmes colonnes verticales, Mendéléev dressa un tableau à double entrée, constitué par des rangées horizontales et des collonnes verticales, qui reçut le nom de *classification périodique des éléments*. La forme moderne de cette classification périodique, comportant tous les éléments découverts depuis l'époque où Mendéléev dressa son tableau, est représentée au début de ce livre. Ce tableau comporte dix rangées horizontales et huit colonnes verticales appelées groupes où les éléments analogues se retrouvent les uns au-dessous des autres.

Examinons d'abord la disposition des éléments dans les rangées horizontales. Dans la première rangée on ne trouve que deux éléments, l'hydrogène et l'hélium. Ces deux éléments constituent la première période dite aussi *période très courte*. Les deuxième et troisième rangées comportent les seize éléments que nous avons examinés, huit par rangée. Les deux périodes débutent par des métaux alcalins et s'achèvent par des gaz rares. Ces deux périodes sont appelées *périodes courtes*.

La quatrième rangée commence elle aussi par un métal alcalin, le potassium. A en juger au changement des propriétés dans les deux périodes précédentes, on aurait pu s'attendre à ce que s'y conserve la même allure de variation et qu'à la septième place on retrouve un halogène et à la huitième un gaz rare. Or, on trouve dans la septième case le manganèse, un métal formant aussi bien des oxydes basiques que des anhydrides d'acides et dont un seul, l'oxyde supérieur $Mn_2O_7$, est analogue à l'oxyde de chlore correspondant ($Cl_2O_7$). A la suite du manganèse on trouve dans la même rangée trois autres métaux: le fer, le cobalt et le nickel, qui se ressemblent beaucoup les uns aux autres. Ce n'est que dans la cinquième rangée commençant par le cuivre que l'on retrouve dans la huitième case un gaz rare, le krypton. La sixième rangée commence de nouveau par un métal alcalin, le rubidium. Nous voyons qu'après l'argon, la périodicité dans les propriétés des éléments ne s'observe qu'après une série de 18 éléments et non pas de huit, comme c'était le cas dans les deuxième et troisième périodes. Ces 18 éléments forment la quatrième période dite aussi *première période longue* et comportant deux rangées (ou sous-périodes).

La cinquième période, dite aussi *seconde période longue*, comporte elle aussi deux rangées d'éléments: la sixième et la septième. Elle commence avec un métal alcalin, le rubidium, et se termine par le xénon qui est un gaz rare.

Dans la huitième rangée, après le lanthane, viennent se placer 14 éléments formant le groupe des *lanthanides*, qui tous sont sembla-

bles au lanthane. Par suite de cette similitude de propriétés, déterminée par les particularités de la structure de leurs atomes (cf. § 31), on dispose généralement les lanthanides en dehors du tableau de Mendéléev, en se contentant de les repérer dans la case du lanthane.

Comme le gaz rare succédant au xénon, le radon, se trouve à la fin de la neuvième rangée, les huitième et neuvième rangées constituent à elles deux la sixième période renfermant 32 éléments et dite *troisième période longue*.

Dans les périodes longues le changement des propriétés n'est pas aussi progressif que dans les deuxième et troisième périodes. On y observe bien une certaine périodicité dans le changement des propriétés des éléments à l'intérieur des périodes. Aussi la valence par rapport à l'oxygène s'accroît-elle d'abord progressivement en passant d'un élément à l'autre, mais après avoir atteint son maximum vers le milieu de la période, elle retombe à deux pour croître à nouveau jusqu'à sept à la fin de la période. Aussi subdivise-t-on les périodes longues en deux rangées (deux sous-périodes).

La dixième rangée formant la septième période encore inachevée contient 19 éléments dont le premier ainsi que les treize derniers sont des éléments artificiels, obtenus depuis peu. Les quatorze éléments, faisant suite à l'actinium, ont des structures atomiques analogues à celle de l'atome d'actinium, aussi les place-t-on tous ensemble dans le groupe dit des *actinides*, qui se situe généralement en dehors du tableau périodique.

Dans les colonnes verticales ou groupes on trouve les éléments ayant des propriétés semblables. Aussi chacun de ces groupes constitue-t-il ce que l'on pourrait appeler une famille naturelle d'éléments. La classification périodique comporte en tout huit groupes, qui sont dénotés par des chiffres romains.

Les éléments appartenant au groupe I forment des oxydes de formule générale $R_2O$, ceux appartenant aux deuxième et troisième groupes forment des oxydes de formules générales $RO$ et $R_2O_3$, et ainsi de suite. Ainsi la valence maximale par rapport à l'oxygène des éléments de chaque groupe correspond en général au numéro du groupe.

Si on compare les éléments appartenant à un groupe donné, on constate qu'à partir de la cinquième rangée (quatrième période) chacun des éléments considérés ressemble non pas à l'élément se trouvant juste au-dessus ou juste au-dessous de lui, mais à l'élément qui se trouve dans la case qui succède à ses plus proches voisins verticaux. Ainsi, dans le septième groupe le brome ne voisine ni avec le chlore ni avec l'iode, étant séparé du premier par le manganèse et du second par le technétium. Le sélénium et le tellure, éléments similaires du sixième groupe, sont séparés par le molybdène qui en diffère fortement. Le rubidium, élément du premier groupe, présente de fortes analogies avec le cæsium, qui se trouve dans la huitième

rangée, mais diffère fortement de l'argent, qui se trouve directement au-dessous du rubidium, etc.

Ces particularités résultent de ce qu'à partir de la quatrième rangée on voit apparaître les périodes longues comportant chacune deux rangées superposées. Comme, dans toute période, les propriétés métalliques s'atténuent lorsqu'on progresse de la gauche vers la droite, il est bien évident que dans les périodes longues ces propriétés se manifestent plus nettement pour les éléments de la rangée supérieure (rangée paire) que pour ceux de la rangée inférieure (impaire). Pour dénoter les différences existant entre ces rangées, les éléments de chaque première rangée d'une période longue sont placés dans la partie de gauche de la case afférente et ceux de la rangée inférieure sont placés dans la partie de droite de leurs cases.

Par conséquent, à partir de la quatrième période, tous les groupes du tableau périodique peuvent être subdivisés en deux sous-groupes: un sous-groupe « pair » auquel appartiennent les éléments des rangées supérieures, et un sous-groupe « impair » constitué par des éléments des rangées inférieures. En ce qui concerne les éléments des périodes courtes que Mendéléev qualifiait de *typiques*, les éléments des premier et deuxième groupes présentent des propriétés plus proches de celles des éléments des rangées paires et sont donc inscrits dans la partie gauche de leurs cases; les éléments de tous les autres groupes ont des propriétés plus proches de celles des éléments des rangées impaires et en conséquence on les inscrit dans la partie de droite de leurs cases. Ainsi les éléments typiques sont habituellement groupés avec les éléments similaires des rangées paires ou impaires pour constituer, d'une part, le sous-groupe *principal* et, d'autre part, le sous-groupe *adjacent*.

En établissant sa classification périodique des éléments, Mendéléev se fondait sur l'idée de disposer les éléments dans l'ordre des masses atomiques croissantes. Un examen de la classification laisse cependant apparaître que dans trois cas différents ce principe est en défaut. Ainsi l'argon (masse atomique 39,948 u.m.a.) est placé devant le potassium (masse atomique 39,098 u.m.a.), le cobalt (masse atomique 58,9332 u.m.a.) précède le nickel (58,70 u.m.a.) et le tellure (127,60 u.m.a.) précède l'iode (126,9045 u.m.a.). Dans tous ces cas Mendéléev a enfreint son principe pour placer ces éléments là où l'exigeaient leurs propriétés. Cela montre qu'il n'attribuait pas une importance exceptionnelle à la masse atomique et choisissait pour chaque élément une place dans la classification que justifiait l'ensemble des propriétés. Les études ultérieures montrèrent que la répartition des éléments dans la classification effectuée par Mendéléev était parfaitement correcte et répondait à la structure atomique des éléments (cf. chapitre III).

Ainsi, dans la classification périodique les propriétés des éléments, leurs masses atomiques, leurs valences et leurs caractères chimi-

ques varient graduellement, que l'on progresse suivant la verticale ou suivant l'horizontale. La position d'un élément dans le tableau dépend donc de ses propriétés ; inversement, à chaque position correspond un élément doué d'un ensemble donné de propriétés. Par suite, connaissant la position d'un élément dans la classification, on peut indiquer quelles doivent être ses propriétés.

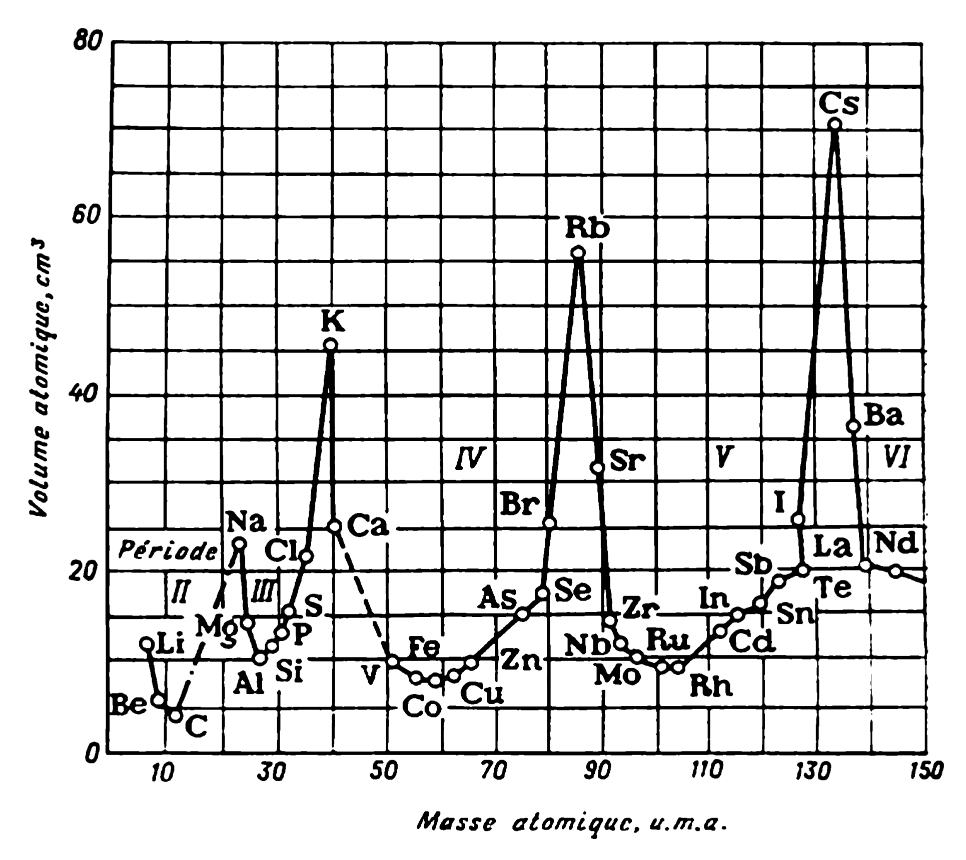



Fig. 1. Variation du volume atomique en fonction de la masse atomique des éléments.

Aussi bien les propriétés chimiques que certaines propriétés physiques des corps simples présentent des caractéristiques périodiques en fonction de leurs masses atomiques. Cette variation périodique des propriétés physiques des corps simples se manifeste nettement en considérant, par exemple, leurs volumes atomiques *.

La courbe représentée sur la figure 1 illustre la variation du volume atomique des éléments en fonction de leur masse atomique; on constate que ce sont les métaux alcalins qui ont le plus grand volume atomique. Plusieurs autres propriétés physiques des corps simples varient périodiquement.

* Le *volume atomique* est le volume qu'occupe une mole d'atomes d'un corps simple à l'état solide.

**18. Importance de la classification périodique.** La classification périodique des éléments exerça une grande influence sur le développement ultérieur de la chimie. Elle fut non seulement la première classification naturelle des éléments chimiques, qui démontra qu'ils formaient un ensemble cohérent, mais elle constitua un outil précieux pour de nouvelles recherches.

Lorsque Mendéléev établissait, sur la base de la loi périodique, la classification des éléments, nombre d'éléments étaient encore inconnus. On ne connaissait pas encore, par exemple, le scandium, élément de la quatrième période. D'après la masse atomique, à la suite du calcium, on aurait dû placer le titane, et il se serait alors trouvé dans le troisième groupe. Or le titane forme l'oxyde supérieur de formule $TiO_2$ et présente plusieurs propriétés qui exigeaient qu'il appartienne au quatrième groupe. De ce fait Mendéléev a laissé une case vide entre celles occupées par le calcium et le titane. Pour les mêmes raisons, dans la quatrième période il a laissé vacantes deux cases entre le zinc et l'arsenic ; actuellement ces cases sont occupées par les éléments gallium et germanium. Dans les autres rangées subsistaient également des cases vacantes, car Mendéléev était non seulement persuadé que les éléments correspondants devaient exister dans la nature, mais il était en mesure de prédire leurs propriétés en se basant sur leurs positions dans la classification périodique. Il donna le nom d'ékabore à l'élément qui devait venir se placer entre le calcium et le titane, puisque ses propriétés devaient ressembler à celles du bore ; les éléments qui devaient venir se placer entre le zinc et l'arsenic avaient été dénommés l'ékaaluminium et l'ékasilicium.

Au cours des 15 années qui s'écoulèrent après l'établissement de la classification périodique, les prévisions de Mendéléev ont été confirmées, puisque les trois éléments manquants ont été découverts. Le chimiste français Lecoq de Boisbaudran isola le gallium et il s'avéra qu'il possédait les propriétés de l'ékaaluminium ; ensuite le Norvégien L. F. Nilson découvrit le scandium présentant les propriétés de l'ékabore, et enfin le chimiste allemand C. A. Winkler isola un élément, qu'il dénomma germanium, qui répondait à la description de l'ékasilicium.

Pour bien se rendre compte de la justesse des prévisions faites par Mendéléev en 1871, comparons les propriétés de l'ékasilicium et celles du germanium isolé en 1886 :

| Propriétés de l'ékasilicium | Propriétés du germanium |
|---|---|
| Ekasilicium Es, métal à bas point de fusion, aisément vaporisable | Germanium Ge, métal de couleur grise, fondant à 936 °C, vaporisable aux températures supérieures à son point de fusion |
| La masse atomique de Es serait voisine de 72 | La masse atomique de Ge est égale à 72,59 |

| | |
|---|---|
| **La densité de Es serait voisine de 5,5 g/cm³** | **La densité du Ge à 20 °C est égale à 5,35 g/cm³** |
| **$EsO_2$ serait un oxyde facile à réduire** | **Le $GeO_2$ se laisse aisément réduire à l'état métallique par l'hydrogène et le carbone** |
| **La densité de $EsO_2$ serait voisine de 4,7 g/cm³** | **A 18 °C la densité de $GeO_2$ est 4,703 g/cm³** |
| **$EsCl_4$ serait un liquide de point d'ébullition ~90 °C; sa densité serait voisine de 1,9 g/cm³** | **$GeCl_4$ est un liquide qui bout à 83 °C; à 18 °C sa densité est 1,88 g/cm³** |

La découverte du gallium, du scandium et du germanium fut une éclatante confirmation de la loi périodique.

Le tableau périodique joua également un rôle important dans la détermination de la valence et de la masse atomique de certains éléments. C'est ainsi que pendant longtemps on considérait que le béryllium était un élément analogue à l'aluminium et on attribuait à son oxyde la formule $Be_2O_3$. En se fondant sur le pourcentage des constituants et sur cette formule de l'oxyde, on était amené à attribuer au béryllium une masse atomique égale à 13,5. Or, selon le tableau périodique, le béryllium ne peut s'y placer qu'au-dessus du magnésium, ce qui implique que son oxyde doit avoir pour formule BeO ; par suite la masse atomique du béryllium devrait être égale à neuf. Cette conclusion fut bientôt confirmée par une détermination de sa masse atomique par mesure de la densité des vapeurs du chlorure de béryllium.

Par ailleurs, le système périodique incita les chercheurs à reviser les valeurs des masses atomiques de certains éléments. C'est ainsi qu'on attribuait auparavant au cæsium la masse atomique 123,4. Or Mendéléev, en répartissant les éléments dans son tableau, arriva à conclure que d'après ses propriétés le cæsium devait être placé dans le sous-groupe principal du premier groupe, juste au-dessous du rubidium, et par suite sa masse atomique devrait être voisine de 130. Les déterminations récentes ont montré que la masse atomique du cæsium est égale à 132,9054 u.m.a.

Aujourd'hui encore la loi périodique continue à jouer en chimie son rôle de guide. C'est en se fondant sur cette loi qu'au cours des dernières décennies on a produit artificiellement les *éléments transuraniens*, qui se disposent dans le système périodique après l'uranium. L'un de ces éléments portant le numéro 101, élaboré en 1955, a été appelé, en l'honneur du grand savant russe, *mendélévium*.

La découverte de la loi périodique et l'établissement du tableau périodique ont joué un rôle important non seulement pour la chimie, mais pour la philosophie et pour la conception générale du monde. Mendéléev a mis en évidence que les éléments chimiques constituent un système bien ordonné régi par une loi fondamentale de la nature. Ce fait exprime l'assertion de la dialectique matérialiste sur

l'interdépendance des phénomènes de la nature. La loi périodique, en établissant la corrélation entre les propriétés des éléments chimiques et la quantité de matière renfermée dans leurs atomes, apporte une confirmation éclatante de la justesse de l'une des lois des plus générales du développement de la nature — la loi de la transformation de la quantité en qualité.

Les progrès ultérieurs de la science ont permis, tout en s'appuyant sur la loi périodique, d'approfondir nos connaissances sur la structure de la matière, bien au-delà de ce que l'on en savait du temps de Mendéléev. La théorie de la structure atomique élaborée au XX^e^ siècle conféra à la loi périodique et au système périodique des éléments un contenu plus profond. La prévision de Mendéléev qui disait: « La loi périodique ne court aucun risque d'être infirmée, elle ne peut qu'être approfondie et étendue », s'est avérée parfaitement exacte.

4-0984

CHAPITRE III

# LA STRUCTURE DE L'ATOME ET LE DÉVELOPPEMENT DE LA LOI PÉRIODIQUE

Pendant longtemps la pensée scientifique s'en est tenue à l'idée que les atomes étaient insécables, ce qui impliquait qu'ils ne sauraient comporter des constituants encore plus simples. On admettait que les atomes étaient invariables, donc qu'un atome d'un élément donné ne saurait en aucun cas être transformé en atome d'un autre élément.

Cependant à la fin du XIXe siècle toute une série de faits témoignaient de ce que les atomes avaient une structure compliquée et que leurs transformations mutuelles devaient être possibles. Parmi ces faits figure en premier lieu la découverte de l'électron, faite en 1897 par le physicien anglais J. J. Thomson.

L'électron est une particule élémentaire qui porte la charge électrique négative la plus petite ($1{,}602\cdot10^{-19}$ C). Sa masse est de $9{,}1095\cdot10^{-28}$ g, donc près de 2000 fois plus petite que celle de l'atome d'hydrogène. Il a été démontré que l'on peut extraire des électrons de n'importe quel élément chimique. Ainsi les électrons transportent le courant électrique dans les métaux, on les trouve dans les flammes et ils peuvent être émis par de nombreux corps soumis à l'action de la chaleur, de l'éclairement ou d'une irradiation par rayons X. Tout cela témoigne de ce que les électrons font partie des atomes de tous les éléments. Or les électrons sont chargés d'électricité négative, tandis que les atomes ne sont porteurs d'aucune charge électrique, ils sont neutres. Il s'ensuit que les atomes renferment en plus des électrons d'autres particules qui, elles, portent des charges positives. *Les atomes sont donc des formations complexes d'éléments structuraux plus menus.*

La découverte et l'étude du phénomène de la *radioactivité* ont joué un rôle des plus importants dans l'établissement de la structure complexe des atomes.

**19. La radioactivité.** On désigne par radioactivité le phénomène d'émission par certains éléments d'un rayonnement capable de passer au travers des substances, d'ioniser l'air et de provoquer le noircissement des plaques photographiques *. Ce phénomène fut observé

* Nous donnerons au § 35 une définition plus précise du phénomène de radioactivité.

pour la première fois en 1896 par le physicien français H. Becquerel sur des composés d'uranium. Peu de temps après, Marie Curie-Sklodowska observa la radioactivité des composés de thorium. En 1898, elle et son mari Pierre Curie, physicien français, découvrirent, en traitant des minerais d'uranium, deux nouveaux éléments radioactifs qui furent baptisés l'un *polonium* (de Pologne, pays d'origine de Marie Curie) et l'autre *radium* (du mot latin *radius* — rayon). Il s'avéra que ces nouveaux éléments présentaient une radioactivité beaucoup plus intense que celle de l'uranium et du thorium.

Les recherches de Pierre et Marie Curie, ainsi que celles de E. Rutherford, physicien anglais, ont permis de démontrer que les radiations émises par les corps radioactifs n'étaient pas homogènes; sous l'action d'un champ magnétique ces radiations étaient scindées en trois faisceaux, dont l'un ne modifiait pas sa direction de propagation, tandis que les deux autres étaient défléchis par le champ magnétique en sens contraires.

Les rayons qui ne sont pas déviés par le champ magnétique ne portent certainement pas de charges électriques; on les appelle les *rayons* $\gamma$. C'est un rayonnement électromagnétique analogue aux rayons X et caractérisé par un grand pouvoir de pénétration.

Les deux autres faisceaux, déviés par un champ magnétique extérieur, sont donc constitués par des particules chargées. Le fait que les faisceaux sont déviés en sens contraires témoigne de ce que l'un de ces faisceaux est formé de particules portant des charges négatives (ce rayonnement est appelé *rayons* $\beta$) et l'autre de particules portant des charges positives (*rayons* $\alpha$). Il s'avéra que les rayons $\beta$ n'étaient rien d'autre qu'un flux d'électrons rapides. C'est une nouvelle confirmation de ce que les électrons entrent dans la constitution des atomes.

En ce qui concerne les rayons $\alpha$, porteurs de charges positives, on a établi que ce sont des particules d'une masse égale à celle des atomes d'hélium et qui portent une charge dont la valeur absolue est égale au double de la charge de l'électron. Par une expérience directe, Rutherford montra que ces particules étaient des atomes d'hélium chargés. Il plaça une petite quantité de radium à l'intérieur d'une ampoule à parois minces et il disposa cette ampoule à l'intérieur d'un ballon où était créé le vide. Les rayons $\alpha$ arrivaient à traverser les parois minces de l'ampoule, mais ne pouvaient passer à travers les parois du ballon. Ils s'accumulaient donc dans l'espace compris entre l'ampoule et le ballon; par analyse spectrale on y a décelé la présence de l'hélium.

Cette expérience signifiait que, lors de l'émission radioactive du radium, les atomes de cet élément se désintégraient en donnant naissance à d'autres atomes, notamment à des atomes d'hélium. Par la suite on constata qu'un autre produit de la désintégration du

radium était le radon, un élément radioactif de la famille des gaz rares. L'étude des autres éléments radioactifs permit d'arriver à des conclusions analogues.

**20. Modèle nucléaire de l'atome.** L'étude du phénomène de la radioactivité apporta une nouvelle confirmation de la complexité de la structure des atomes.

En 1903, J. J. Thomson élabora un modèle selon lequel l'atome serait constitué par une charge positive, uniformément répartie dans tout l'espace imparti à l'atome et par des électrons oscillants au sein de cette charge positive. Pour tester ce modèle et préciser la structure interne des atomes, E. Rutherford entreprit une série d'expériences sur la diffusion des particules $\alpha$ par des feuilles métalliques minces. Le schéma de ces expériences est représenté sur la figure 2. La source $S$ de rayons $\alpha$ était disposée dans une cavité pratiquée dans un petit cube en plomb $C$; les rayons $\alpha$ en sortaient canalisés par l'orifice de sortie, ce qui permettait d'obtenir des pinceaux dirigés de rayons $\alpha$. Lorsque les particules $\alpha$ tombaient sur l'écran $E$ recouvert d'une couche de sulfure de zinc, elles se manifestaient par des scintillements à leurs points d'impact; en les observant à l'aide d'une loupe $L$ on pouvait en faire le compte. On disposait entre la source de rayons $\alpha$ et l'écran une mince feuille métallique $M$; l'observation des scintillements aux points d'impacts des particules $\alpha$ ayant traversé la feuille $M$ permettait de juger de leur diffusion, c'est-à-dire de la déviation de leurs trajectoires initiales résultant de leur passage à travers la feuille $M$.

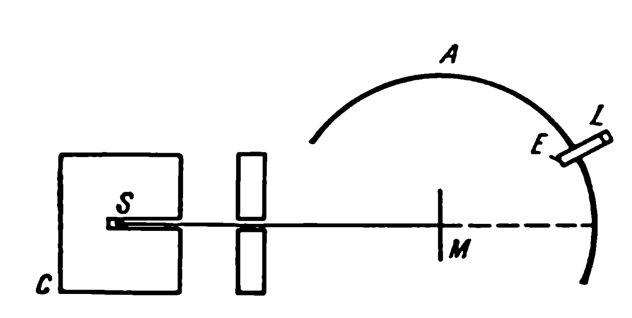



Fig. 2. Schéma du montage expérimental pour l'étude de la diffusion des particules $\alpha$.

Il s'avéra que la plupart des particules $\alpha$ traversaient la feuille sans subir de déviations, bien que son épaisseur atteignît des centaines de milliers de diamètres atomiques. Une petite partie des rayons $\alpha$ se trouvaient déviés d'un petit angle; parfois certaines particules $\alpha$ étaient fortement déviées et étaient même rejetées en arrière comme si elles s'étaient trouvées en présence d'un obstacle insurmontable. Le nombre de particules subissant de fortes déviations se laissait déterminer en promenant la loupe le long de l'arc de cercle désigné par $A$.

Les résultats de ces expériences conduisaient à conclure que dans la majeure partie de l'espace occupé par les atomes du métal on ne trouve aucune particule lourde et que seuls les électrons pourraient

s'y trouver. En effet comme la masse de l'électron est près de 7500 fois plus petite que celle d'une particule $\alpha$, la collision de ces deux espèces de particules ne saurait modifier la direction de propagation des particules $\alpha$. Les cas où les particules $\alpha$ étaient fortement déviées ou même réfléchies témoignaient de l'existence dans les atomes de noyaux lourds où serait concentré l'essentiel de la masse de l'atome. Ce noyau n'occuperait donc qu'un volume très faible, vu la rareté des collisions des particules $\alpha$ avec les noyaux; de plus ce noyau devrait porter une charge positive, déterminant la répulsion des particules $\alpha$ qui elles aussi portent des charges positives.

Partant de ces raisonnements, Rutherford suggéra en 1911 un modèle de l'atome qui reçut le nom de *modèle nucléaire* (ou planétaire). Selon ce modèle l'atome serait constitué par un noyau à charge électrique positive et dont la masse représenterait la presque totalité de la masse de l'atome et par des électrons gravitant autour du noyau. La charge positive du noyau serait neutralisée par la charge négative totale des électrons, de sorte que l'atome tout entier serait électriquement neutre. La force centrifuge résultant de la rotation des électrons autour du noyau serait compensée par la force d'attraction électrostatique s'exerçant entre les électrons négatifs et le noyau positif. Les dimensions du noyau seraient très petites devant celles de l'atome: le diamètre d'un atome est de l'ordre de $10^{-8}$ cm, et celui du noyau, de l'ordre de $10^{-13}$ à $10^{-12}$ cm.

Plus la charge portée par le noyau est grande, plus sera grande la répulsion que subira une particule $\alpha$ qui l'approche, et par conséquent plus grand sera le nombre de cas où les particules $\alpha$ seront fortement déviées lors de leur passage à travers la feuille métallique. C'est pour cela que les expériences de diffusion des particules $\alpha$ permettent non seulement de déceler l'existence du noyau atomique, mais de déterminer encore la valeur de sa charge électrique. Déjà les expériences de Rutherford permettaient de conclure que la *charge du noyau* (exprimée en unités de la charge de l'électron) *était numériquement égale au numéro atomique de l'élément dans le tableau périodique*. Cette conclusion fut confirmée, d'une part, par H. G. J. Moseley qui, en 1913, énonça une loi établissant une relation simple entre les longueurs d'onde de certaines raies des spectres d'émission de rayons X des éléments et leurs numéros atomiques, et, d'autre part, par J. Chadwick qui, en 1920, par étude de la diffusion de particules $\alpha$, détermina avec précision les charges des noyaux atomiques.

Ces études expérimentales ont permis de dégager la signification physique du numéro atomique d'un élément dans le système périodique: le *numéro atomique est une importante constante de chaque élément, exprimant la charge positive du noyau de son atome*. L'atome étant électriquement neutre, il en résulte que le nombre d'électrons

gravitant autour du noyau est lui aussi égal au numéro atomique de l'élément considéré.

Cette découverte fournit une nouvelle justification à la disposition des éléments dans le tableau périodique et, simultanément, permit de lever certaines contradictions apparentes décelées dans le tableau de Mendéléev concernant la disposition d'éléments de masse plus grande devant des éléments de moindre masse (tellure et iode, argon et potassium, cobalt et nickel). On se rendit compte qu'il n'y avait là aucune contradiction, puisque la place de chaque élément dans le tableau dépend de la charge du noyau atomique. On détermina par l'expérience que la charge du noyau de tellure est égale à 52 et celle du noyau d'iode à 53; par suite le tellure, bien que possédant une plus grande masse atomique, doit bien être placé devant l'iode. De même la charge des noyaux de l'argon et du potassium, du cobalt et du nickel se conforme aux positions de ces éléments dans le tableau périodique.

Ainsi la charge du noyau atomique est la grandeur fondamentale dont dépendent les propriétés des éléments et leurs places dans le système périodique. Aussi peut-on formuler maintenant la loi périodique de Mendéléev sous la forme suivante:

*Les propriétés des éléments et des corps simples et composés qu'ils forment présentent une dépendance périodique par rapport à la charge du noyau des atomes de ces éléments.*

La détermination des numéros atomiques des éléments d'après la valeur de la charge des noyaux des atomes a permis de préciser le nombre total de places disponibles dans le système périodique entre l'hydrogène de numéro atomique 1 et l'uranium (numéro atomique 92) qui était considéré à l'époque comme le dernier élément du système périodique. A l'époque où s'élaborait la théorie de la structure de l'atome, les cases 43, 61, 72, 75, 85 et 87 du tableau restaient vacantes, ce qui impliquait que de nouveaux éléments pouvaient encore être découverts. En effet, en 1922, on isola l'élément *hafnium* qui vint occuper la 72$^e$ case et en 1925 le *rhénium*, qui occupa la 75$^e$ case. Il s'avéra que les éléments qui devraient occuper les quatre places encore vacantes étaient radioactifs et n'ont pas été décelés dans la nature, bien que l'on ait réussi à les créer artificiellement. Les nouveaux éléments artificiels ont été dénommés *technétium* (numéro atomique 43). *prométhéum* (61), *astate* (85) et *francium* (87). Aujourd'hui toutes les cases du tableau périodique comprises entre l'hydrogène et l'uranium sont remplies. Mais le système périodique lui-même n'est pas achevé, ainsi qu'en témoigne la découverte des éléments transuraniens (voir § 36).

**21. Les spectres atomiques.** Le modèle planétaire de l'atome élaboré par Rutherford fut un important progrès dans la connaissance de la structure de l'atome. Les traits essentiels de ce modèle, existen-

ce d'un noyau lourd portant une charge positive et entouré d'électrons, se sont avérés corrects et ont été confirmés par maintes expériences. Mais à certains points de vue le modèle de Rutherford était en contradiction avec des faits bien établis. Nous en noterons deux.

Tout d'abord le modèle de Rutherford n'arrivait pas à justifier la stabilité des atomes. Un électron tournant dans le champ attractif du noyau aurait dû rayonner de l'énergie électromagnétique sous forme d'ondes comme le fait toute charge électrique oscillante. Or, émettant de la lumière, l'électron perd de l'énergie, ce qui aurait dû compromettre l'équilibre entre la force centrifuge liée à la rotation de l'électron autour du noyau et la force d'attraction coulombienne s'exerçant entre le noyau et l'électron. Pour rétablir cet équilibre, l'électron aurait dû se rapprocher du noyau. Ainsi donc, en rayonnant de l'énergie de façon continue et en se déplaçant en spirale, l'électron aurait dû se rapprocher du noyau. Sa réserve d'énergie étant épuisée, l'électron aurait dû se précipiter sur le noyau, ce qui aurait marqué la fin de l'existence de l'atome. Or un tel résultat est en complet désaccord avec les propriétés réelles des atomes qui sont des formations stables capables d'exister pendant très longtemps sans se désagréger.

En second lieu le modèle de Rutherford conduisait à des conclusions erronées sur la structure des spectres atomiques. Rappelons que si on fait passer un rayonnement lumineux produit par un corps solide ou liquide incandescent à travers un prisme en verre ou en quartz, on observe sur un écran placé derrière le prisme un spectre continu dont la partie visible est une succession de bandes colorées, reproduisant toutes les couleurs de l'arc-en-ciel *. La formation d'un spectre continu résulte de ce que le rayonnement émis par un corps solide ou liquide incandescent est constitué par des radiations électromagnétiques de toutes les longueurs d'onde. Les ondes de fréquences différentes sont différemment réfractées par le prisme et tombent donc sur des parties différentes de l'écran.

Pour produire un spectre on peut remplacer le prisme par un *réseau de diffraction*. Le réseau de diffraction se présente sous la forme d'une lame de verre sur la surface de laquelle on a tracé un grand nombre de traits parallèles et équidistants (jusqu'à 1500 traits par mm). Lorsque la lumière tombe sur un tel réseau, elle se trouve décomposée en radiations de différentes longueurs d'onde, ce qui fait apparaître un spectre analogue à celui que l'on obtient à l'aide d'un prisme. Le phénomène de diffraction accompagne tout mouvement ondulatoire et constitue une preuve de la nature ondulatoire de la lumière.

Les rayonnements émis par les corps solides ou liquides produisent toujours un spectre continu. A la différence de ces rayonnements, le rayonnement émis par les gaz et les vapeurs incandescents ne

* Le spectre produit s'étend au-delà des fréquences correspondant à la lumière visible — dans l'*ultraviolet* (pour les hautes fréquences) et dans l'*infrarouge* (pour les fréquences plus basses).

comporte que des radiations de longueurs d'onde bien déterminées. Aussi, au lieu d'observer sur un écran un spectre continu, on y observe une succession de raies colorées séparées par des intervalles sombres. Le nombre et la disposition des raies dépendent de la nature du gaz ou de la vapeur portés à incandescence. Par exemple, les vapeurs de potassium forment un spectre comportant trois raies dont deux sont rouges et la troisième violette ; le spectre des vapeurs de calcium comporte plusieurs raies rouges, jaunes et vertes, etc. De tels spectres sont dits *spectres de raies.* A titre d'exemple on a représenté sur la figure 3 le spectre atomique de l'hydrogène dans le visible et l'ultraviolet proche. Le fait que les atomes de chaque élément produisent un spectre bien déterminé caractéristique de cet élément et que l'intensité des raies est d'autant plus grande que la teneur en cet élément dans l'échantillon soumis à l'étude est grande, est largement utilisé pour la détermination de la composition qualitative et quantitative des substances et des matériaux. Ce procédé d'étude est désigné sous le nom d'*analyse spectrale.*

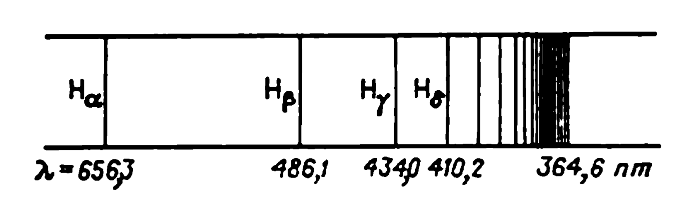



Fig. 3. Représentation schématique du spectre atomique de l'hydrogène dans le visible.

(Les notations des raies correspondent à celles en usage ; les longueurs d'onde λ caractérisent leurs positions.)

Nous avons indiqué ci-dessus qu'un électron tournant autour du noyau devrait se rapprocher du noyau avec une accélération continuelle. La fréquence de la lumière qu'émet un électron dépend de la fréquence de sa rotation, et donc elle aussi devrait varier de façon continue. Le spectre d'émission devrait donc être continu, ce qui contredit les résultats expérimentaux dont il vient d'être question. Ainsi donc la théorie de Rutherford n'arrive à expliquer ni les raisons de la stabilité des atomes, ni l'existence de spectres de raies.

Un progrès notable dans le développement de nos conceptions sur la structure de l'atome a été réalisé en 1913 par Niels Bohr qui élabora une théorie combinant le modèle nucléaire de l'atome à la *théorie quantique de la lumière.*

**22. La théorie quantique de la lumière.** En 1900, Max Planck montra que pour interpréter quantitativement l'aptitude des corps incandescents à émettre des rayonnements, on devait admettre que l'*émission et l'absorption d'énergie électromagnétique par les corps avaient lieu non de façon continue mais de façon discrète, c.-à.-d. par petites quantités finies appelées quanta.* L'énergie $E$ de chaque quantum est liée à la fréquence $\nu$ du rayonnement par l'*équation*

*de Planck*:

$$E = h\nu$$

Le facteur *h* est la *constante de Planck* qui est une constante universelle valant $6{,}626\cdot 10^{-34}$ J·s.

Planck lui-même pensait pendant longtemps que l'absorption ou l'émission de la lumière par quanta était une propriété des corps rayonnants et non du rayonnement lui-même qui, pouvant posséder n'importe quelle énergie, devrait pouvoir être absorbé de manière continue. Mais en 1905, A. Einstein, analysant les résultats des études de l'effet *photo-électrique*, arriva à la conclusion que l'énergie électromagnétique ne peut exister que sous forme de quanta et que par conséquent tout rayonnement représente un flux de « particules » matérielles indivisibles (*photons*) dont l'énergie est donnée par l'équation de Planck.

L'effet photo-électrique consiste en une émission d'électrons par un métal sous l'action d'une lumière incidente. Cet effet avait été étudié en 1888-1890 par A. Stolétov. La figure 4 représente un schéma de montage utilisé pour l'étude de l'effet photo-électrique. Si l'on place tout le dispositif sous une cloche à vide et que l'on applique à la plaque *M* un potentiel négatif, aucun courant ne pourra circuler dans le circuit, puisque dans l'espace séparant la plaque et la grille il n'y a pas de particules chargées pouvant transporter le courant électrique. Mais lorsqu'on éclaire la plaque *M* par de la lumière, le galvanomètre indique le passage d'un courant (dit *courant photo-électrique*) ; le transport de ce courant à travers l'espace vide est assuré par les électrons arrachés du métal par la lumière.

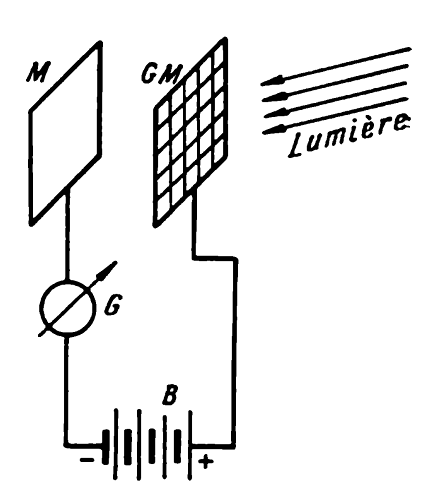


Fig. 4. Schéma de montage utilisé pour l'étude de l'effet photo-électrique :

*M* — plaque du métal étudié ; *GM* — grille métallique ; *B* — source de courant électrique continu ; *G* — galvanomètre.

Il apparut que si on faisait varier l'intensité de l'éclairement, seul le nombre d'électrons émis par le métal variait (variation de l'intensité du courant photo-électrique). Or l'énergie cinétique maximale de chaque électron éjecté par le métal ne dépend pas de l'intensité de l'éclairement ; elle ne varie qu'avec la fréquence de la lumière incidente. Lorsque la longueur d'onde de la lumière augmente (avec la diminution de la fréquence *), l'énergie des électrons émis par le métal diminue ; il existe pour chaque métal une longueur d'onde bien déterminée au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet photo-électrique même pour l'intensité lumineuse très élevée. Ainsi, par exemple, lorsqu'on éclaire le sodium avec une lumière rouge ou orange, il ne manifeste pas d'effet photo-électrique et ne commence à émettre des électrons que lorsqu'on l'éclaire avec une lumière de longueur d'onde inférieure à 590 nm (lumière jaune) ; avec le lithium, l'effet photo-électrique n'est notable qu'à partir de 516 nm (lumière verte),

* La longueur d'onde $\lambda$ est liée à la fréquence $\nu$ par la relation $\lambda\nu = c$, $c$ étant la vitesse de la lumière.

tandis que l'extraction des électrons du platine n'est possible qu'en ultraviolet, la lumière visible étant inefficace.

Du point de vue de la théorie ondulatoire classique de la lumière, l'effet photo-électrique ne devrait dépendre (pour un métal donné) que de la quantité d'énergie absorbée par unité de temps à la surface du métal, indépendamment de la nature des radiations incidentes; l'influence de la longueur d'onde du rayonnement avec lequel on éclaire le métal est donc inexplicable dans le cadre de la théorie classique. Mais cette propriété de l'effet se laisse aisément interpréter dès que l'on admet que le rayonnement est constitué par des photons possédant une énergie bien déterminée.

Effectivement, comme dans tout métal les électrons sont liés aux atomes, on ne peut les libérer qu'en dépensant une certaine énergie. Si les photons possèdent une énergie suffisante (cette énergie est proportionnelle à la fréquence du rayonnement), les électrons seront libérés et on observera un effet photo-électrique. Lors de son interaction avec le métal, le photon cède la totalité de son énergie à un électron, car le photon est insécable. L'énergie du photon est consommée, d'une part, pour rompre la liaison de l'électron avec un atome et, d'autre part, pour lui conférer de l'énergie cinétique. De ce fait, l'énergie cinétique maximale que peut posséder un électron éjecté du métal ne peut être supérieure à la différence entre l'énergie du photon et l'énergie de liaison des électrons avec les atomes du métal. Par suite, si on fait croître le nombre de photons tombant par unité de temps sur la surface d'un métal (ce qui correspond à faire croître l'intensité d'éclairement), on ne fera qu'augmenter le nombre d'électrons éjectés par le métal, ce qui se traduira par une augmentation de l'intensité du courant photo-électrique, mais l'énergie des électrons éjectés ne s'en trouvera pas accrue. Dans le cas où l'énergie des photons incidents est plus petite que l'énergie minimale requise pour arracher un électron, on ne pourra pas observer d'effet photoélectrique, quel que soit le nombre de photons tombant sur la surface du métal, donc quelle que soit l'intensité d'éclairement.

La théorie quantique de la lumière élaborée par Einstein permet d'interpréter non seulement l'effet photo-électrique, mais encore le mécanisme de l'action de la lumière sur les processus chimiques, la variation de la chaleur spécifique des corps solides en fonction de la température, ainsi que plusieurs autres phénomènes. Elle s'avéra très utile pour le développement de nos conceptions sur la structure des atomes et des molécules.

Il s'ensuit de la théorie quantique de la lumière que les photons ne peuvent être subdivisés et qu'ils interagissent en entier avec les électrons du métal en les libérant. De même ils interagissent en entier avec la substance photosensible des plaques photographiques, provoquant un noircissement à leurs points d'impact. Le photon se comporte dans ces différents cas comme une particule et manifeste ainsi des *propriétés corpusculaires*. Mais il possède aussi des *propriétés ondulatoires* qui se manifestent dans le caractère ondulatoire de la propagation de la lumière, dans l'aptitude des photons à donner lieu à des effets d'interférences et de diffraction. Le photon se distingue d'une particule prise dans le sens classique du terme en ce qu'on ne peut définir avec exactitude sa position dans l'espace, de même qu'on ne peut localiser avec exactitude une onde quelconque. Mais il diffère également d'une onde « classique » en ce qu'il ne se laisse pas subdiviser. Doué à la fois de propriétés corpusculaires et de propriétés ondulatoires, le photon ne peut être assimilé en toute rigueur ni à une particule, ni à une onde; on dira que le photon manifeste un *dualisme onde-corpuscule*.

**23. Structure de l'enveloppe électronique de l'atome selon Bohr.** Nous avons déjà indiqué que la théorie de Bohr se basait sur le modèle planétaire de l'atome. Adoptant la conception de la nature *discrète* des rayonnements, avancée par la théorie quantique de la lumière, et tenant compte de ce que les spectres atomiques étaient des spectres de raies, Niels Bohr arriva à la conclusion que dans l'atome l'énergie des électrons ne saurait varier de façon continue et qu'elle devrait varier par sauts, donc de façon *discontinue*. Par suite, dans un atome, l'électron ne peut prendre n'importe quelle valeur de l'énergie ; il ne peut y avoir que des états énergétiques bien déterminés qui seuls seraient « permis ». Cela revenait à supposer que les états énergétiques des électrons étaient *quantifiés*. La transition d'un état permis à un autre s'effectuerait par sauts et devrait s'accompagner de l'émission ou de l'absorption d'un quantum d'énergie électromagnétique.

Bohr formula les principales conclusions de sa théorie sous la forme de plusieurs *postulats* (le postulat est une assertion que l'on doit accepter sans démonstration) :

1. Le mouvement des électrons gravitant autour du noyau d'un atome ne peut avoir lieu que sur des orbites circulaires bien déterminées. Ces orbites ont été appelées *orbites stationnaires*.
2. Pendant son mouvement sur une de ces orbites stationnaires l'électron *ne rayonne pas* d'énergie électromagnétique.
3. Un rayonnement n'est émis ou absorbé que lorsqu'un électron saute d'une orbite stationnaire sur une autre. Chaque saut s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un quantum de rayonnement dont l'énergie est égale à la différence d'énergie de l'atome pris dans son état final et dans son état initial.

Cette dernière assertion nécessite d'être précisée. L'énergie d'un électron gravitant autour du noyau dépend du rayon de son orbite. Son énergie est minimale lorsqu'il se trouve sur l'orbite la plus rapprochée du noyau (c'est l'*état normal* de l'atome). Pour faire passer l'électron sur une orbite plus éloignée du noyau, on a à surmonter l'attraction coulombienne entre l'électron et le noyau porteur d'une charge positive, donc à dépenser de l'énergie. Ce passage se produit lorsque l'atome absorbe un quantum d'énergie lumineuse. A la suite de cette transition l'énergie de l'atome se trouvera accrue et il passera à l'*état excité*. La transition inverse, i.e. le passage de l'électron d'une orbite plus éloignée sur une orbite plus proche du noyau, correspond à une diminution de l'énergie de l'atome, et l'énergie libérée est émise sous forme d'un quantum de rayonnement électro-magnétique. En désignant par $E_i$ l'énergie initiale de l'atome, lorsque l'électron se trouve sur une orbite éloignée du noyau, et par $E_f$ l'énergie finale correspondant au cas où l'électron se trouve sur une orbite plus rapprochée du noyau, l'énergie du quantum rayonné, lorsque l'électron saute de la première orbite sur la seconde, est donnée par

$$E = E_i - E_f$$

Compte tenu de la formule de Planck

$$E = h\nu$$

on obtient

$$h\nu = E_i - E_f$$

d'où

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

Cette dernière égalité permet de calculer les fréquences (ou les longueurs d'onde) du rayonnement pouvant être émis ou absorbé par l'atome; autrement dit, elle permet de calculer le spectre de l'atome.

Les postulats de Bohr se trouvaient en flagrante contradiction avec les conceptions de la physique classique. Selon la mécanique classique, l'électron doit pouvoir se déplacer sur n'importe quelle orbite; d'autre part, l'électrodynamique classique n'admet pas qu'une particule chargée puisse se déplacer sans rayonner. Néanmoins ces postulats se trouvèrent justifiés par les magnifiques résultats que fournit le calcul du spectre atomique de l'hydrogène effectué par Bohr.

Il convient de noter que le mémoire de Bohr fut publié à une époque (1913) où on connaissait déjà les spectres atomiques de nombreux éléments et où l'analyse spectrale était déjà fort répandue. C'est grâce à l'analyse spectrale que l'on réussit à découvrir les gaz rares; notons que l'hélium fut d'abord décelé dans le spectre solaire et par la suite sur la Terre. Il devint évident que les spectres atomiques constituaient une sorte de « carte d'identité » des éléments. Cependant, la langue dans laquelle étaient rédigées ces « cartes d'identité » restait hermétique; on ne disposait alors que de quelques règles empiriques servant à décrire la position des raies dans les spectres.

La théorie de Bohr permit d'expliquer non seulement la nature physique des spectres comme étant la conséquence des transitions des électrons des atomes entre différentes orbites stationnaires, mais aussi de calculer les spectres atomiques. Le calcul effectué par Bohr du spectre de l'atome le plus simple, celui de l'hydrogène, donna d'excellents résultats. La position calculée des raies situées dans la région visible du spectre était en excellent accord avec les données expérimentales (voir fig. 3). Il apparut que ces raies correspondaient aux transitions électroniques d'orbites éloignées sur la deuxième orbite à partir du noyau.

Bohr ne se contenta pas d'interpréter les caractéristiques déjà connues du spectre de l'hydrogène; à l'aide de sa théorie il prédit l'existence dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet de séries de raies spectrales de l'atome d'hydrogène, qui correspondaient aux passages de l'électron sur l'orbite la plus proche du noyau et sur des orbites plus éloignées du noyau que la deuxième. Ces différentes séries de raies ont été par la suite mises en évidence conformément aux prévisions de Bohr.

Le calcul du spectre de l'atome d'hydrogène fut un grand succès pour la théorie de Bohr. Et cependant son triomphe n'était pas

complet. La théorie de Bohr comportait des contradictions internes dont son auteur était parfaitement conscient: à côté des postulats qui étaient en désaccord avec les lois de la mécanique et de l'électrodynamique, la théorie de Bohr faisait usage de ces mêmes lois pour calculer les forces agissant sur l'électron au sein de l'atome. Restaient également non élucidées différentes questions relatives aux postulats eux-mêmes, par exemple: où se trouve l'électron durant son passage d'une orbite sur une autre? Selon la théorie de la relativité, aucun processus physique ne peut se propager à une vitesse plus grande que celle de la lumière. Par suite, le passage de l'électron d'une orbite sur une autre se trouvant à une certaine distance de la première ne peut s'effectuer instantanément et dure donc un certain temps. Pendant cet intervalle de temps l'électron doit se trouver quelque part entre les deux orbites. Mais la théorie « interdit » justement à l'électron de se trouver en position intermédiaire puisqu'elle postule que l'électron ne peut occuper que des orbites stationnaires.

Malgré les perfectionnements qu'apportèrent à la théorie de Bohr A. Sommerfeld et plusieurs autres physiciens (on a pris en considération le fait que l'électron peut se déplacer non seulement sur des orbites circulaires, mais aussi sur des orbites elliptiques différemment réparties dans l'espace), elle n'arrivait pas à expliquer plusieurs caractéristiques spectrales importantes d'atomes à plusieurs électrons et même de l'atome d'hydrogène. Ainsi on n'arrivait pas à expliquer la différence d'intensité des raies que l'on observait dans le spectre de l'hydrogène.

Néanmoins la théorie de Bohr fut une étape importante dans le développement de nos conceptions sur la structure de l'atome. De même que l'hypothèse de Planck-Einstein sur les quanta de lumière (les photons) elle montra que l'on ne peut étendre automatiquement les lois de la nature valables pour les corps *macroscopiques* aux objets du *microcosme* — les atomes, les électrons, les photons. C'est ce qui détermina la nécessité d'élaborer une nouvelle théorie physique qui permettrait de décrire sans contradictions les propriétés et le comportement des objets du microcosme. Les conclusions de cette nouvelle théorie devraient d'ailleurs coïncider avec celles de la mécanique et de l'électrodynamique classiques lorsqu'on l'appliquerait aux corps macroscopiques (*principe de correspondance* avancé par Bohr).

Ce problème fut résolu dans les années vingt de notre siècle lorsque fut élaborée la mécanique *quantique* (ou *ondulatoire*).

**24. Conceptions de base de la mécanique quantique.** L'élaboration de la mécanique quantique commence par la généralisation de la conception de la dualité onde-corpuscule propre au photon à tous les objets du microcosme et en premier lieu à l'électron.

Les propriétés corpusculaires du photon s'expriment par l'équation de Planck

$$E = h\nu$$

selon laquelle le photon est indivisible et n'existe que sous forme d'une formation discrète. Ses propriétés ondulatoires sont reflétées par l'équation

$$\lambda\nu = c$$

établissant une relation entre la longueur d'onde $\lambda$, la fréquence $\nu$ et la vitesse de propagation $c$ d'une vibration électromagnétique. Le fait que l'on utilise la notion de longueur d'onde implique que le photon présente les propriétés ondulatoires.

A partir de ces équations on obtient une relation entre la caractéristique corpusculaire $E$ du photon et sa caractéristique ondulatoire $\lambda$:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Mais un photon d'énergie $E$ possède conformément à l'équation d'Einstein une certaine masse $m$ (cf. § 3):

$$E = mc^2$$

Il découle des deux dernières égalités que

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

d'où

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Le produit de la masse d'un corps par sa vitesse s'appelle *quantité de mouvement* ou *impulsion*. En désignant par $p$ l'impulsion du photon, on obtient

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Il importe de noter une fois de plus que cette équation n'a été établie qu'en attribuant au photon les propriétés d'une onde et d'une corpuscule.

En 1924, Louis de Broglie émit l'hypothèse que la dualité onde-corpuscule serait inhérente non seulement aux photons, mais également aux électrons. Selon cette hypothèse, l'électron devrait manifester les propriétés ondulatoires et la dernière des équations ci-dessus lui serait donc applicable. Cette équation est connue sous le nom d'*équation de de Broglie*. Ainsi, pour un électron de masse $m$ se mouvant à la vitesse $v$ on devrait avoir

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

L'hypothèse de de Broglie selon laquelle l'électron présente les propriétés ondulatoires fut expérimentalement confirmée dès 1927, lorsque Davisson et Germer aux U.S.A., G. P. Thomson en Grande-Bretagne et P. Tartakovski en U.R.S.S. montrèrent indépendamment les uns des autres que l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un réseau de diffraction fait apparaître une figure de diffraction analogue à celle que l'on observe en dirigeant un faisceau de rayons X sur un cristal métallique. Dans ces expériences l'électron se comportait comme une onde dont la longueur correspondait exactement à la longueur d'onde calculée par la formule de de Broglie. A l'heure actuelle, les propriétés ondulatoires de l'électron sont confirmées par de nombreuses expériences et trouvent d'importantes applications en *électronographie* qui est devenue une méthode d'étude de la structure du corps par diffraction des électrons.

Il apparut que la formule de L. de Broglie était applicable non seulement aux photons et aux électrons, mais aussi à toutes les autres microparticules. C'est ainsi que l'on utilise aujourd'hui la diffraction des neutrons pour déterminer la structure des corps (voir § 34 pour les propriétés des neutrons).

Il résulte de cette assertion que les corps macroscopiques doivent eux aussi posséder à côté des propriétés corpusculaires les propriétés ondulatoires puisqu'ils sont constitués par des microparticules. Une question s'impose alors à l'esprit: pourquoi n'observons-nous pas les propriétés ondulatoires des corps qui nous entourent? Cela tient à ce qu'aux corps de masse importante en mouvement correspond une très faible longueur d'onde, ainsi que cela ressort de l'équation $\lambda = h/mv$. Pour un grain de poussière de masse 0,01 mg se déplaçant à une vitesse de 1 mm/s, la longueur d'onde est de $10^{-21}$ cm environ. Les propriétés ondulatoires de ce grain de poussière pourraient se manifester, par exemple, dans son interaction avec un réseau de diffraction dont les traits devraient avoir une largeur de $10^{-21}$ cm. Mais cette épaisseur est beaucoup plus petite que la dimension de l'atome ($10^{-8}$ cm) et même que celle du noyau atomique ($10^{-13}$ à $10^{-12}$ cm); il en résulte que par interaction avec des objets réels, les propriétés ondulatoires de notre grain de poussière ne sauraient se manifester. D'autre part, dans le cas d'un électron dont la masse est égale à $9 \cdot 10^{-28}$ g et qui se déplace à une vitesse de 1000 km/s, la longueur d'onde est $7,3 \cdot 10^{-8}$ cm; la diffraction de telles ondes se laisse observer lorsque les électrons interagissent avec les atomes d'un cristal.

Ainsi, la *dualité onde-corpuscule est inhérente* aussi bien aux photons qu'*aux électrons*. Les propriétés corpusculaires de l'électron se révèlent en ce qu'il n'exerce son action que comme un tout indivisible, et ses propriétés ondulatoires se révèlent dans les particularités de son mouvement, dans les effets de diffraction et d'interférences.

On voit que l'électron est une formation matérielle fort complexe. Déjà en 1907, Lénine, en développant les considérations sur le caractère infini du processus de la connaissance, écrivait: « De même que l'atome, l'électron est inépuisable. » Le temps qui s'est écoulé depuis n'a fait que confirmer cette assertion. Nos connaissances sur la structure de l'atome et sur la nature de l'électron sont

devenues plus profondes et il est certain que les progrès ultérieurs de la science feront connaître de nouvelles propriétés des microparticules.

**25. La fonction d'onde.** En 1925, Schrödinger, en se fondant sur le fait que l'électron possède les propriétés ondulatoires, supposa que l'état d'un électron gravitant dans un atome pouvait être décrit par l'équation des ondes électromagnétiques stationnaires, bien connue des physiciens. En substituant dans cette équation à la longueur d'onde son expression tirée de la formule de L. de Broglie ($\lambda = h/mv$), il obtint une équation établissant une relation entre l'énergie de l'électron et, d'une part, les coordonnées spatiales et, d'autre part, la *fonction d'onde* $\psi$ ; cette dernière correspond dans cette équation à l'amplitude d'un processus ondulatoire tridimensionnel *.

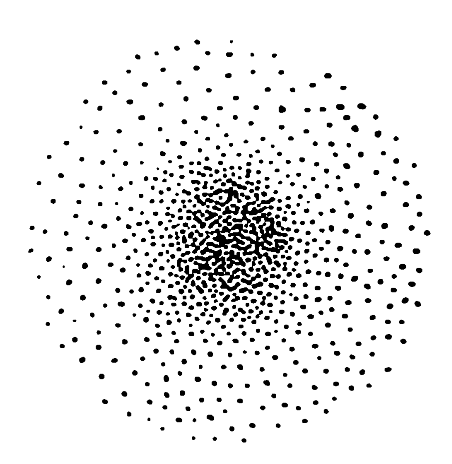


Fig. 5. Nuage électronique de l'atome d'hydrogène.

La fonction d'onde $\psi$ s'avéra particulièrement utile pour caractériser l'état de l'électron. De même que l'amplitude de tout processus ondulatoire, elle peut prendre des valeurs aussi bien positives que négatives, mais de toute évidence la quantité $\psi^2$ est toujours positive. La quantité $\psi^2$ possède une propriété remarquable: plus la valeur de $\psi^2$ est grande en une région donnée de l'espace, plus grande y est la *probabilité* que l'électron manifeste sa présence dans un processus physique.

Cette assertion peut être précisée en disant que la *probabilité de présence de l'électron dans un petit élément de volume $\Delta V$ s'exprime par le produit $\psi^2\Delta V$*. Il s'ensuit que la quantité $\psi^2$ représente la *densité de probabilité* pour que l'électron se trouve dans une région donnée de l'espace **.

Pour préciser la signification physique du carré de la fonction d'onde, reportons-nous à la figure 5 qui représente une petite région de l'espace entourant le noyau d'un atome d'hydrogène. La densité des points représentés sur la figure 5 est proportionnelle à la valeur de $\psi^2$ en chacun des volumes élémentaires de cet espace, autrement

* Nous ne donnons pas ici l'équation de Schrödinger vu sa complexité mathématique. On l'étudie dans le cours de physique et de chimie physique où on donne les procédés utilisés pour la résoudre.

** Pour aider à mieux comprendre la notion « densité de probabilité » considérons l'analogie suivante: la probabilité est dans le même rapport avec la densité de probabilité $\psi^2$ que la masse $m$ d'un corps occupant le volume $\Delta V$ l'est avec la densité $\rho$ de ce corps ($m = \rho\ \Delta V$).

dit, plus la valeur de $\psi^2$ est grande, plus la densité de ces points est élevée. Si l'électron jouissait des propriétés d'un point matériel, on aurait pu obtenir le tracé de la figure 5 en observant un grand nombre de fois l'atome d'hydrogène et en notant à chaque fois l'emplacement de l'électron: la densité des points marquant les emplacements éventuels de l'électron aurait été plus grande là où on aurait plus souvent décelé l'électron, autrement dit, là où la probabilité de présence de l'électron aurait été la plus grande.

Il est cependant bien connu que la nature physique de l'électron ne permet pas de l'assimiler à un point matériel, de sorte que la figure 5 doit être considérée comme une représentation schématique de l'électron « étalé » dans le volume imparti à l'atome sous la forme d'un *nuage électronique*: là où la densité des points est plus forte, la densité du nuage électronique est plus grande. On dira que la *densité du nuage électronique est proportionnelle au carré de la fonction d'onde*.

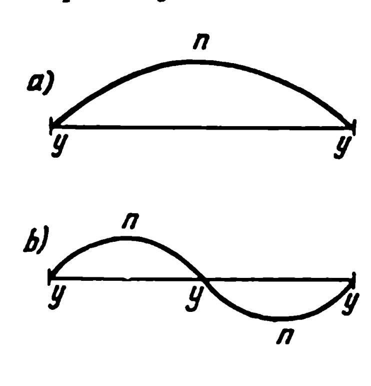
En assimilant l'état de l'électron à un nuage de charge électrique, on arrive à illustrer de façon commode les traits essentiels du comportement de l'électron dans les atomes et les molécules; nous utiliserons souvent cette conception dans notre cours. Aussi convient-il de remarquer que le nuage électronique ne peut avoir de frontières bien définies puisque même à une très grande distance du noyau subsiste une certaine probabilité d'y déceler un électron. Comme cette probabilité est bien petite, il est convenu d'entendre par nuage électronique la partie de l'espace entourant le noyau atomique où se trouve concentrée la majeure partie de la charge et de la masse des électrons (par exemple 90 %). Nous donnerons plus loin une définition plus précise de cette région de l'espace.

**26. Etat énergétique de l'électron dans un atome.** Appliquée à un électron soumis à la force d'attraction émanant du noyau, l'équation de Schrödinger ne peut avoir de solution que pour des valeurs bien déterminées de l'énergie. La quantification de l'énergie de l'électron appartenant à un atome (premier postulat de Bohr) résulte de ce que l'électron est doué de propriétés ondulatoires et n'exige donc aucun nouveau postulat.

Considérons en effet un modèle très simplifié de l'atome — l'atome « unidimensionnel » où l'électron ne peut effectuer qu'un mouvement oscillatoire entre deux points extrêmes. Supposons que les frontières de l'atome sont impénétrables pour l'électron, de sorte qu'il ne peut s'en échapper. Nous savons déjà que l'état de l'électron dans l'atome est caractérisé par une certaine onde (l'onde de de Broglie). Il serait cependant erroné de s'imaginer que cette onde ressemble au mouvement d'une onde apparaissant à la surface de l'eau où on jette une pierre. L'onde apparaissant à la surface de l'eau s'éloigne indéfiniment du lieu de sa formation et s'estompe

petit à petit; elle est instable dans le temps, tandis que l'électron, lui, est stable au sein de l'atome. Aussi une analogie plus convenable serait celle où on comparerait l'électron dans un atome à l'état d'une corde vibrante où apparaissent des ondes dites *stationnaires*.

On a représenté sur la figure 6 les ondes stationnaires susceptibles d'apparaître le long d'une corde fixée aux deux extrémités. Aux points désignés par la lettre *n* apparaissent des *ventres* ou maximums d'amplitude des vibrations; aux points *y* la corde ne vibre pas, ce sont les *nœuds* où l'amplitude de vibration est nulle. Aux points disposés entre un nœud et un ventre, l'amplitude de vibration prend des valeurs intermédiaires. Puisque les extrémités de la corde sont fixes, ce sont nécessairement des nœuds. A la différence d'une onde progressive, une onde stationnaire ne se déplace pas dans l'espace et ne transporte pas d'énergie; l'énergie est transmise d'un point au suivant. Un examen de la figure 6 montre que dans le cas d'une corde fixée aux deux extrémités la longueur de l'onde stationnaire ne peut être quelconque; la demi-longueur d'onde doit être telle qu'elle soit un multiple entier de la longueur de la corde: un (fig. 6, *a*), deux (fig. 6, *b*), trois (fig. 6, *c*), etc.



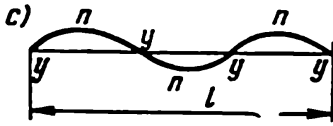




Fig. 6. Ondes stationnaires dans une corde fixée aux deux extrémités.

Dans le modèle unidimensionnel de l'atome, l'onde de de Broglie doit être une onde stationnaire; cette conclusion s'impose par le fait que l'électron ne pouvant s'échapper de l'atome, la fonction d'onde $\psi$ (c'est l'amplitude de l'onde) doit s'annuler aux frontières de l'atome. Aussi peut-on considérer la figure 6 comme le modèle d'un atome unidimensionnel avec les ondes de de Broglie stationnaires pouvant s'y former.

Si $l$ est la longueur de notre atome unidimensionnel, la longueur de l'onde de de Broglie sera donnée pour les cas *a*, *b* et *c* de la figure 6 par les formules suivantes:

$$\lambda_1 = 2l = \frac{2l}{1}$$

$$\lambda_2 = l = \frac{2l}{2}$$

$$\lambda_3 = \frac{2l}{3}$$

La condition de formation d'une onde stationnaire est donc

$$\lambda = \frac{2l}{n}$$

où $n = 1, 2, 3, \ldots$, c.-à-d. un nombre entier.

D'autre part, selon l'équation de L. de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

En égalant les seconds membres de ces deux égalités, on trouve la vitesse $v$ de l'électron:

$$v = \frac{h}{2ml} \cdot n$$

Connaissant la vitesse de l'électron $v$, nous pouvons calculer son énergie cinétique $E$:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{h^2}{8ml^2} \cdot n^2$$

Puisque $n$ est un nombre entier, cette dernière égalité montre que l'énergie de l'électron dans un atome unidimensionnel ne peut prendre n'importe quelle valeur: avec $n = 1$ elle est égale à $h^2/8ml^2$, avec $n = 2$ elle est quatre fois plus grande, avec $n = 3$ elle devient 9 fois plus grande, etc. Ainsi, dans le cas d'un atome unidimensionnel, les propriétés ondulatoires de l'électron caractérisées par l'équation de de Broglie imposent effectivement la quantification des états énergétiques de l'électron. Les niveaux d'énergie permis de l'électron sont déterminés par la valeur du nombre entier $n$, qui a reçu le nom de *nombre quantique.*

Il est bien évident que l'expression que nous avons trouvée pour l'énergie de l'électron se rapporte à un modèle très simplifié de l'atome. Mais pour un atome réel la solution de l'équation de Schrödinger conduit également à la quantification des états énergétiques de l'électron d'un atome.

L'étude du modèle unidimensionnel de l'atome permet de comprendre pourquoi l'électron se trouvant dans l'atome dans un état stationnaire ne rayonne pas d'énergie électromagnétique (deuxième postulat de Bohr). Dans le modèle de Bohr-Rutherford, au sein de l'atome l'électron se trouvait en mouvement accéléré, ce qui revient à dire qu'il modifiait constamment son état; conformément à l'électrodynamique, il devait donc rayonner constamment de l'énergie. Dans le modèle de l'atome unidimensionnel l'état stationnaire correspond à la formation d'une onde de de Broglie stationnaire; tant que la longueur de cette onde est invariable, l'état de l'électron ne varie pas et il ne peut donc rayonner de l'énergie.

Ces considérations permettent également de répondre à la question concernant l'état de l'électron pendant son passage d'un état stationnaire à un autre (selon Bohr, d'une orbite stationnaire à une autre). Si, par exemple, l'électron passe de l'état correspondant à la figu-

re 6, *a* à l'état décrit par la figure 6, *b*, durant la transition la longueur de l'onde de de Broglie sera variable, ne correspondant à la formation d'aucune onde stationnaire. Par suite, l'état de l'électron sera instable pendant la transition et variera jusqu'à ce que la longueur de l'onde de de Broglie satisfasse à nouveau à la condition de formation d'une onde stationnaire; à ce moment l'électron se trouvera dans un nouvel état stationnaire.

Dans le modèle unidimensionnel la position de l'électron par rapport au noyau est déterminée par une seule coordonnée, et son état par un seul nombre quantique. Dans le modèle bidimensionnel la position de l'électron sera déterminée par deux coordonnées et son état devra être défini par deux nombres quantiques. De même, dans un modèle tridimensionnel, l'état de l'électron devra être caractérisé par trois nombres quantiques. Enfin l'étude des propriétés des électrons appartenant à des atomes réels a montré qu'ils possèdent une quatrième caractéristique quantique (qui est le *spin*, voir § 29) qui, elle, n'est pas liée à la position spatiale de l'électron. Aussi pour décrire complètement l'état d'un électron dans un atome réel, on doit indiquer les valeurs de quatre nombres quantiques.

**27. Le nombre quantique principal.** Nous venons de voir que dans le cas du modèle unidimensionnel de l'atome l'énergie de l'électron ne peut prendre que les valeurs bien déterminées, ce qui revient à dire qu'elle est *quantifiée*. Dans un atome réel l'énergie de l'électron est également quantifiée. Les états énergétiques possibles de l'électron dans l'atome sont définis par la valeur du *nombre quantique principal* $n$, qui peut prendre les valeurs entières positives: 1, 2, 3, ... L'énergie la plus faible de l'électron correspond à $n = 1$; à mesure que $n$ augmente, l'énergie de l'électron s'accroît. Par suite l'état de l'électron caractérisé par une valeur déterminée du nombre quantique principal est appelé *niveau énergétique* de l'électron dans l'atome: pour $n = 1$ l'électron occupe le premier niveau énergétique, pour $n = 2$ il occupe le deuxième, etc.

Le nombre quantique principal caractérise aussi les *dimensions du nuage électronique*. Pour augmenter les dimensions du nuage électronique il faut éloigner du noyau une partie du nuage. Or, l'attraction coulombienne, s'exerçant entre les électrons et le noyau, s'y oppose et il faut donc dépenser de l'énergie pour accroître les dimensions du nuage électronique. Ainsi une extension plus grande du nuage électronique correspond à une plus grande énergie de l'électron dans l'atome, donc à un plus grand nombre quantique $n$. Les électrons caractérisés par une même valeur du nombre quantique principal forment dans les atomes des nuages électroniques de dimensions sensiblement égales, ce qui permet de dire qu'il existe dans les atomes des *couches électroniques* correspondant chacune à une valeur déterminée du nombre quantique principal.

On a convenu de désigner par des lettres majuscules suivantes les niveaux énergétiques des électrons dans les atomes correspondant aux différentes valeurs de $n$:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Valeur du nombre quantique principal $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Notation du niveau énergétique | *K* | *L* | *M* | *N* | *O* | *P* | *Q* |

**28. Le nombre quantique orbital. Configuration des nuages électroniques.** Ce n'est pas seulement l'énergie de l'électron d'un atome (et la dimension du nuage électronique qui en dépend) qui doit nécessairement prendre des valeurs bien déterminées; la configuration du nuage électronique ne peut elle non plus être quelconque. Elle est déterminée par le *nombre quantique orbital* ou *azimutal* $l$ qui peut prendre toute valeur entière comprise entre 0 et ($n$ — — 1), $n$ étant le nombre quantique principal. A différentes valeurs de $n$ peuvent correspondre plusieurs valeurs de $l$. Ainsi pour $n = 1$ on ne peut avoir qu'une seule valeur $l = 0$, pour $n = 2$, $l$ peut être égal à 0 ou à 1, pour $n = 3$, $l$ peut prendre l'une des trois valeurs 0, 1 et 2. D'une manière générale, au nombre quantique principal $n$ correspondent $n$ valeurs différentes du nombre quantique orbital.

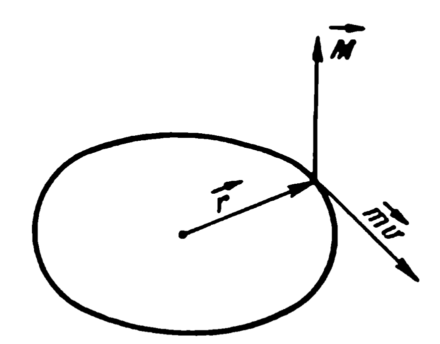



Fig. 7. Illustration du concept du moment cinétique orbital.

C'est la signification physique du nombre quantique orbital $l$ qui a permis de conclure que les configurations des nuages électroniques des atomes ne peuvent être arbitraires. C'est ce nombre qui détermine la valeur du *moment cinétique orbital de l'électron*; cette grandeur est, tout comme l'énergie, une caractéristique physique quantifiée de l'état de l'électron dans un atome.

Rappelons que le moment cinétique orbital $\vec{M}$ d'une particule gravitant sur une orbite autour d'un centre est le produit $m\vec{v}\vec{r}$, où $m$ est la masse de la particule, $\vec{v}$ sa vitesse et $\vec{r}$ le rayon vecteur reliant le centre à la particule (fig. 7). Il importe de souligner que $\vec{M}$ est une grandeur vectorielle; ce vecteur est perpendiculaire au plan défini par les vecteurs $\vec{v}$ et $\vec{r}$.

A une configuration donnée du nuage électronique correspond une valeur bien déterminée du moment cinétique $\vec{M}$ de l'électron. Mais comme $\vec{M}$ ne peut prendre que des valeurs discrètes définies par le nombre quantique orbital $l$, la configuration du nuage électronique ne peut être quelconque: à chaque valeur de $l$ correspond une configuration bien déterminée.

Nous avons vu ci-dessus que dans un atome l'énergie de l'électron dépend du nombre quantique principal $n$. Pour l'atome d'hydrogène l'énergie de l'électron est entièrement déterminée par la valeur de $n$, mais pour des atomes à plusieurs électrons, elle dépend

également de la valeur de $l$, pour des raisons que nous préciserons au § 30. De ce fait, les états électroniques dépendant de la valeur de $l$ sont appelés *sous-niveaux énergétiques* de l'électron dans l'atome. Ces sous-niveaux sont désignés par des lettres minuscules:

| | |
|---|---|
| Nombre quantique orbital | 0 1 2 3 |
| Notation des sous-niveaux énergétiques | *s p d f* |

Conformément à cette notation on parle de sous-niveau *s*, *p*, etc. Les électrons caractérisés par un nombre quantique orbital égal à 0, 1, 2 et 3 sont désignés respectivement: électrons *s*, électrons *p*, électrons *d* et électrons *f*. Pour une valeur donnée du nombre quantique principal $n$, ce sont les électrons *s* qui possèdent l'énergie la plus faible, puis viennent dans l'ordre les électrons *p*, *d* et *f*.

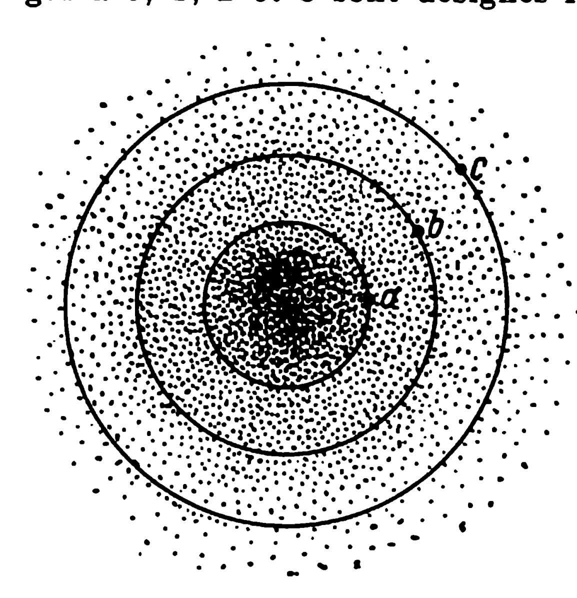


Fig. 8. Schéma illustrant les dimensions et la forme du nuage électronique.

L'état de l'électron dans un atome répondant à des valeurs déterminées de $n$ et de $l$ est dénoté comme suit: la valeur du nombre quantique principal est d'abord indiquée par un chiffre, puis on indique la lettre correspondant à la valeur du nombre orbital. Ainsi la notation $2p$ caractérise un électron de nombre quantique principal égal à $n = 2$ et de nombre orbital $l = 1$; la notation $3d$ caractérise un électron de $n = 3$ et de $l = 2$.

Le nuage électronique n'a pas de frontières bien définies dans l'espace; aussi les notions de configuration et de dimensions doivent-elles être précisées. Considérons à titre d'exemple un nuage électronique de l'électron 1*s* d'un atome d'hydrogène (fig. 8). En un point *a* situé à une certaine distance du noyau, la densité du nuage électronique est déterminée par la valeur du carré de la fonction d'onde $\psi_a^2$. Faisons passer par le point *a* une surface d'isodensité électronique définissant les points où la densité du nuage électronique est égale à $\psi_a^2$. Dans le cas de l'électron 1*s* cette surface est une sphère à l'intérieur de laquelle est contenue une partie du nuage électronique (sur la figure 8 la section de cette sphère par le plan de la figure est représentée par une circonférence passant par le point *a*). Prenons un autre point *b* se trouvant à une plus grande distance du noyau que le point *a* et traçons une deuxième surface d'isodensité électronique passant par le point *b*. Cette surface sera

également sphérique et contiendra une plus grande partie du nuage électronique que n'en contenait la sphère passant par le point *a*. Supposons enfin qu'à l'intérieur d'une sphère passant par le point *c* soit renfermée la majeure partie du nuage électronique. En général on trace cette surface extérieure de telle façon qu'elle délimite 90 % de la charge et de la masse de l'électron. Cette surface est appelée *surface limite* et sa configuration et ses dimensions caractérisent

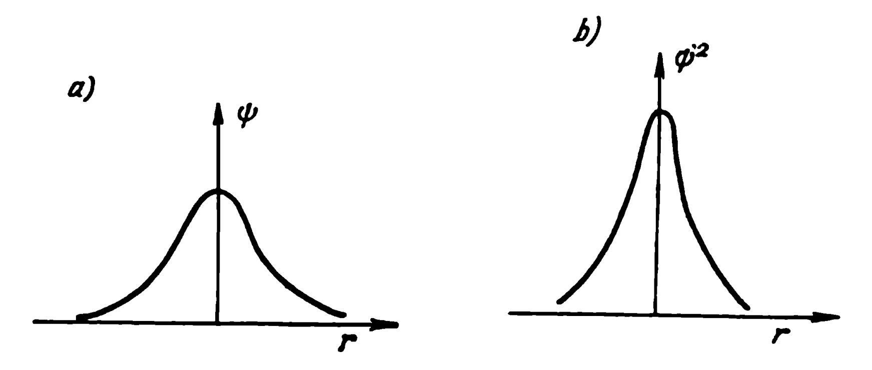



Fig. 9. Courbes de variation des fonctions $\psi$ et $\psi^2$ pour l'électron 1*s*.

par convention celles du nuage électronique. La surface limite de l'électron 1*s* est une sphère, mais les surfaces limites des électrons *p* et *d* ont des configurations plus compliquées.

On a représenté sur la figure 9 les courbes représentant $\psi(r)$ (fig. 9, *a*) et $\psi^2(r)$ (fig. 9, *b*) pour l'électron 1*s* en fonction de la distance *r* le séparant du noyau. Comme la forme de ces courbes ne dépend pas de la direction le long de laquelle on mesure *r*, le *nuage électronique de l'électron* 1*s présente une symétrie sphérique* et a une forme sphérique. La courbe de la figure 9, *a* est tracée toute entière d'un seul côté de l'axe des distances (axe des abscisses) ; cela signifie que la fonction d'onde de l'électron 1*s* ne change pas de signe ; nous poserons qu'elle est positive.

La figure 9, *b* montre qu'à mesure que l'on s'éloigne du noyau la quantité $\psi^2$ diminue de façon monotone. Cela signifie que la densité du nuage électronique de l'électron 1*s* diminue lorsqu'on s'écarte du noyau. Ce résultat peut être illustré par la figure 5.

Cela ne signifie cependant pas que la probabilité de présence de l'électron 1*s* diminue de façon monotone lorsque *r* augmente. Sur la figure 10 on a délimité une couche mince comprise entre les sphères de rayons *r* et $(r + \Delta r)$ où $\Delta r$ est une quantité petite. Lorsque *r* augmente, la densité du nuage électronique dans cette couche sphérique diminue, mais le volume de la couche égal à $4\pi r^2\Delta r$ augmente. Au § 25 nous avons indiqué que la probabilité de présence d'un électron dans un petit volume $\Delta V$ est donnée par $\psi^2\Delta V$. Ici $\Delta V = 4\pi r^2\Delta r$ ; la probabilité de trouver un électron dans la couche

sphérique délimitée par les sphères de rayons $r$ et $(r + \Delta r)$ est donc proportionnelle à la quantité $4\pi r^2\psi^2$. A mesure que $r$ augmente, le facteur $4\pi r^2$ augmente et le facteur $\psi^2$ diminue. Tant que $r$ est petit, la quantité $4\pi r^2$ augmente plus vite que diminue $\psi^2$ et pour les $r$ grands la situation est inverse. Par suite la variation avec $r$ du produit $4\pi r^2\psi^2$, définissant la probabilité de trouver l'électron à une distance $r$ du noyau, passe par un maximum.

La variation de $4\pi r^2\psi^2$ en fonction de $r$ pour un électron 1*s* est représentée sur la figure 11 (les graphiques de ce genre sont appelés *courbes de la répartition radiale de la probabilité* de présence d'un

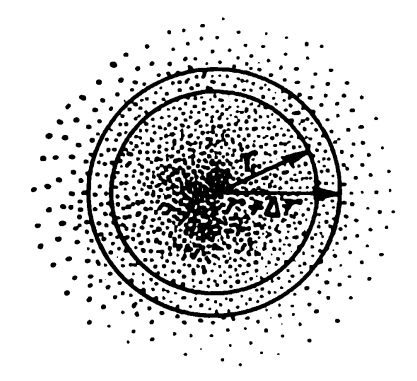


Fig. 10. Nuage électronique de l'électron 1*s*.

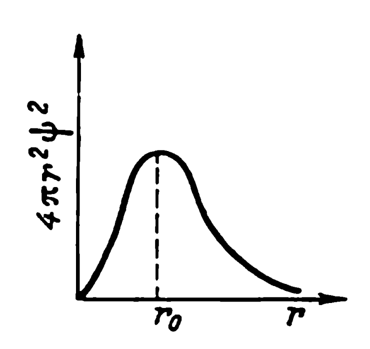


Fig. 11. Courbe de la répartition radiale des probabilités pour un électron 1*s*.

électron). On constate que la probabilité de déceler la présence de l'électron à petite distance $r$ du noyau est voisine de zéro. La probabilité de trouver l'électron à très grande distance du noyau est également infiniment petite, puisque dans ce cas c'est le facteur $\psi^2$ qui tend vers zéro (voir fig. 9, *b*). A une certaine distance $r_0$ du noyau la probabilité de présence de l'électron est maximale. Pour l'atome d'hydrogène cette distance est égale à 0,053 nm, valeur qui coïncide avec celle du rayon de la première orbite de l'électron calculée par Bohr. Cependant l'interprétation de cette valeur est différente suivant que l'on utilise la théorie de Bohr ou la théorie quantique: selon Bohr l'électron se trouve dans l'atome d'hydrogène à 0,053 nm du noyau, tandis que selon la mécanique quantique la probabilité de trouver l'électron à cette distance du noyau atteint sa plus grande valeur.

Les nuages électroniques des électrons *s*, se trouvant dans les 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> et les couches suivantes, présentent, comme dans le cas des électrons 1*s*, eux aussi une symétrie sphérique et ont donc une forme sphérique. La différence réside en ce que la variation de la fonction d'onde avec la distance au noyau a une allure plus compliquée. La figure 12 montre en effet que la variation de $\psi(r)$ des électrons 2*s* et 3*s* n'est pas monotone et la fonction d'onde change de signe

pour des distances du noyau différentes; on y trouve donc des *points nodaux* où la fonction d'onde s'annule. Pour les électrons 2*s* il n'y a qu'un seul nœud, pour les électrons 3*s* il y en a deux, et ainsi

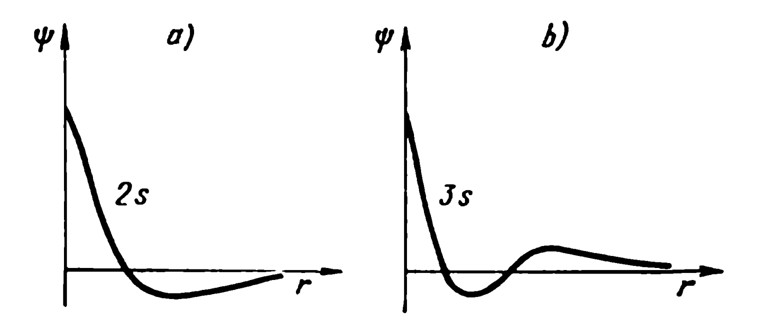



Fig. 12. Courbes de variation de la fonction d'onde pour les électrons 2*s* (*a*) et 3*s* (*b*).

de suite. En conséquence, pour ces électrons la configuration du nuage électronique est plus compliquée que pour les électrons 1*s*, comme en témoigne la figure 13 où est représenté le nuage électronique d'un électron 2*s*.

Les courbes de la répartition radiale des probabilités pour les électrons 2*s* et 3*s* sont elles aussi d'allure plus compliquée (fig. 14).

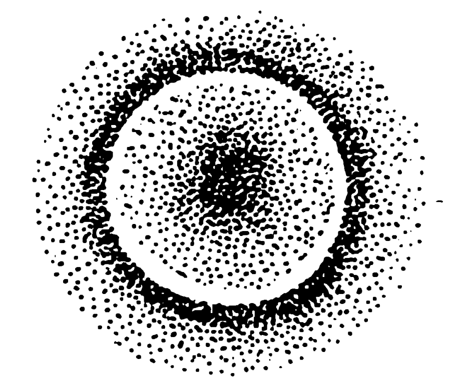


Fig. 13. Nuage électronique d'un électron 2*s*.

On y observe non plus un seul maximum comme pour l'électron 1*s*, mais deux pour l'électron 2*s* et trois pour l'électron 3*s*. Le maximum le plus accentué se trouve d'autant plus éloigné du noyau que le nombre quantique principal *n* est plus grand.

Examinons maintenant la structure du nuage électronique de l'électron 2*p*. A mesure que l'on s'éloigne du noyau le long d'une certaine direction, la variation de la fonction d'onde de l'électron 2*p* a une allure de la courbe représentée sur la figure 15, *a*. D'un côté du noyau (sur la figure à droite de l'origine) la fonction d'onde

est positive et sa variation présente un maximum; à gauche de l'origine la fonction d'onde est négative et présente un minimum; elle passe par zéro à l'origine des coordonnées. A la différence des électrons *s*, la fonction d'onde d'un électron $2p$ ne présente pas une symétrie sphérique, de sorte que la hauteur du maximum et la profondeur du minimum de la fonction d'onde représentée sur la

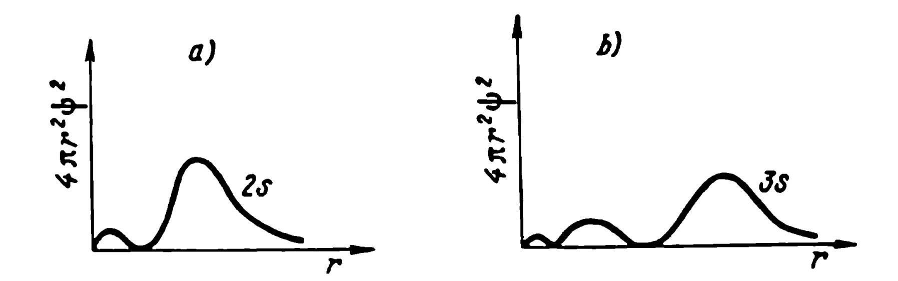



Fig. 14. Courbes de la répartition radiale des probabilités pour les électrons $2s$ (*a*) et $3s$ (*b*).

figure 15 dépendent de la direction du rayon vecteur *r*. Le long d'une certaine direction (pour fixer les idées nous supposerons que c'est la direction de l'axe des *x*) la hauteur du maximum est la plus grande (fig. 15, *a*). Le long des directions inclinées par rapport à l'axe des *x* la hauteur du maximum est plus petite, et ce d'autant plus

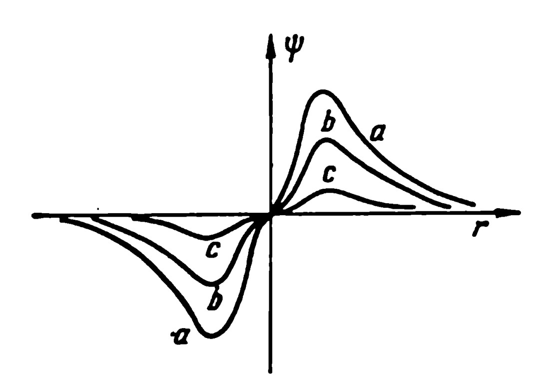



Fig. 15. Courbes de variation de la fonction d'onde d'un électron $2p$.

que l'angle que forme la direction considérée avec l'axe des *x* est plus grand (fig. 15, *b*, *c*). Lorsque cet angle atteint 90°, la fonction d'onde $\psi$ le long de cette direction perpendiculaire à l'axe des *x* est nulle à toute distance du noyau.

La courbe de la répartition radiale de la probabilité de présence de l'électron $2p$ (fig. 16) a une allure de la figure 15 à cette différence près que la probabilité de trouver un électron à une certaine distance du noyau est toujours positive. Sur cette courbe la position du maximum est indépendante de la direction du rayon vecteur *r*, mais

sa hauteur en dépend. Elle est la plus grande lorsque le rayon vecteur est dirigé le long de l'axe des $x$ et diminue à mesure que la direction du rayon vecteur s'en écarte.

A cette répartition de la probabilité de présence d'un électron $2p$ correspond la configuration du nuage électronique illustrée

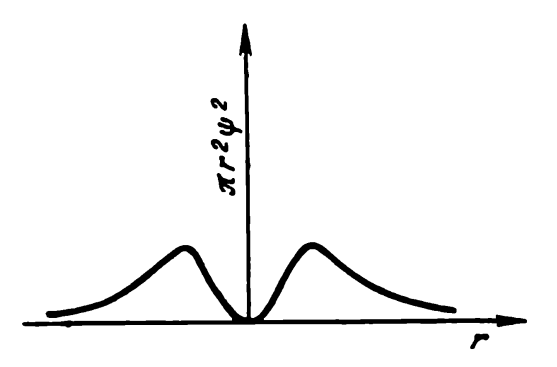



Fig. 16. Courbe de la répartition radiale des probabilités pour un électron $2p$.

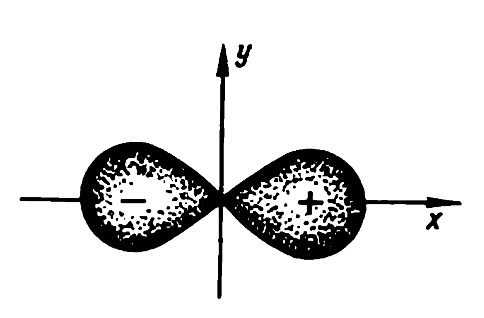



Fig. 17. Représentation schématique de la configuration du nuage électronique d'un électron $2p$.

par la figure 17; elle a une forme rappelant celle d'un haltère. Le nuage électronique est concentré le long de l'axe des $x$ et dans le plan $xy$ perpendiculaire à cet axe il n'existe pas: la probabilité de déceler l'électron $2p$ dans ce plan est nulle. Les signes + et — indiqués sur la figure 17 concernent non pas la probabilité de présence de l'électron (cette probabilité est toujours positive!) mais la fonction d'onde $\psi$ qui dans différentes régions du nuage électronique a des signes différents.

La figure 17 donne la configuration approchée du nuage électronique non seulement des électrons $2p$, mais aussi des électrons $p$ des couches suivantes. Cependant les courbes de la répartition radiale de la probabilité de présence des électrons des autres couches présentent une allure plus compliquée; à la place d'un seul maximum que l'on trouve dans la partie de droite de la figure 16, nous trouvons soit deux maximums (électron $3p$), soit trois (électron $4p$). Le maximum le plus prononcé se trouve de plus en plus éloigné du noyau à mesure qu'augmente le numéro de la couche.

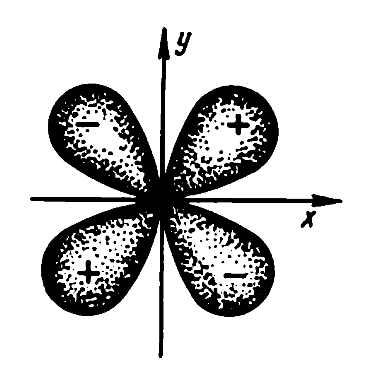



Fig. 18. Représentation schématique de la configuration du nuage électronique d'un électron $3d$.

Les nuages électroniques des électrons $d$ ($l = 2$) ont des configurations encore plus compliquées; ce sont des figures à quatre lobes où les signes de la fonction d'onde alternent (fig. 18).

**29. Les nombres quantiques magnétique et de spin.** Dans les paragraphes précédents nous avons vu que les dimensions et les configurations des nuages électroniques dans les atomes ne pouvaient être quelconques, mais dépendaient des valeurs possibles des nombres quantiques $n$ et $l$. Il résulte de l'équation de Schrödinger que l'orientation spatiale du nuage électronique ne peut être elle non plus quelconque; cette orientation est déterminée par la valeur d'un troisième nombre quantique: le *nombre quantique magnétique* $m$.

Ce nombre peut prendre toute valeur entière aussi bien positive que négative comprise entre $+l$ et $-l$. Ainsi pour différentes valeurs de $l$ le nombre de valeurs possibles de $m$ est différent. Pour les électrons $s$ ($l = 0$) $m$ ne peut prendre qu'une seule valeur ($m = 0$); pour les électrons $p$ ($l = 1$) $m$ peut avoir trois valeurs différentes ($-1$, 0, $+1$); avec $l = 2$ (électrons $d$) $m$ peut prendre cinq valeurs différentes ($-2$, $-1$, 0, $+1$, $+2$). D'une manière générale à une valeur donnée de $l$ correspondent $(2l + 1)$ valeurs possibles du nombre quantique magnétique $m$, donc $(2l + 1)$ orientations spatiales possibles du nuage électronique.

Nous avons vu ci-dessus que le moment cinétique orbital de l'électron est le vecteur $\vec{M}$ dont la valeur est quantifiée et dépend de celle du nombre quantique orbital $l$. Il s'ensuit de l'équation de Schrödinger que ni la valeur ni la direction de ce vecteur caractérisant l'orientation spatiale du nuage électronique ne peuvent être choisies arbitrairement puisqu'elles sont quantifiées. Ce sont les valeurs du nombre quantique magnétique $m$ qui déterminent les directions permises du vecteur $\vec{M}$.

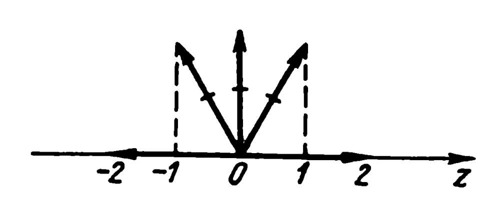



Fig. 19. Définition de l'ensemble de valeurs du nombre quantique magnétique.

Les flèches indiquent les directions permises du moment cinétique orbital.

Un ensemble de valeurs que peut assumer $m$ se laisse déterminer comme suit. Fixons une direction arbitraire dans l'espace, l'axe des $z$ par exemple (fig. 19). A chaque direction d'un vecteur de longueur donnée (dans notre cas il s'agit de la valeur du nombre quantique orbital $l$*) il correspond une valeur bien déterminée de sa projection sur l'axe des $z$. Conformément à l'équation de Schrödinger ces directions doivent être telles que la projection du vecteur $l$ sur l'axe des $z$ soit un nombre entier positif ou négatif ou zéro. Le nombre quantique magnétique $m$ est précisément la valeur de cette projection. La figure 19 illustre le cas où $l = 2$; si la direction du vecteur $l$ coïncide avec celle de l'axe des $z$, on a $m = 2$; si le vecteur $l$ est orienté en sens contraire à l'orientation de l'axe des $z$, $m = -2$; enfin si le vecteur $l$ est perpendiculaire à l'axe des $z$, $m = 0$; on peut également définir des directions du vecteur $l$ pour lesquelles $m = \pm 1$. Nous voyons ainsi que le nombre quantique magnétique peut prendre $2l + 1$ valeurs.

Le nombre quantique $m$ est appelé nombre magnétique parce que sa valeur dépend de l'interaction du champ magnétique propre de l'électron avec un champ

* Pour être plus rigoureux, ce n'est pas la projection du nombre quantique orbitale $l$ qui doit être considérée mais la projection du moment cinétique orbital $\vec{M}$ défini par ce nombre

magnétique extérieur. Si le champ magnétique extérieur est nul, l'énergie de l'électron dans l'atome ne dépend pas de $m$. Dans ce dernier cas des électrons de mêmes nombres quantiques $n$ et $l$ mais de $m$ différents possèdent la même énergie.

Cependant, dès que l'électron d'un atome est soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur, son énergie se trouve modifiée; il en résulte que les états d'un électron correspondant à des valeurs différentes de $m$ se distinguent par leur énergie. La raison en est que l'énergie d'interaction du champ magnétique propre de l'électron avec un champ magnétique extérieur dépend de la valeur du nombre quantique magnétique. C'est pour cela que se produit sous l'action d'un champ magnétique extérieur l'éclatement de certaines raies spectrales atomiques; on voit alors apparaître plusieurs raies là où il n'y en avait qu'une seule (c'est l'effet Zeeman).

L'état d'un électron appartenant à un atome et caractérisé par trois valeurs déterminées des nombres quantiques $n$, $l$ et $m$, définis-

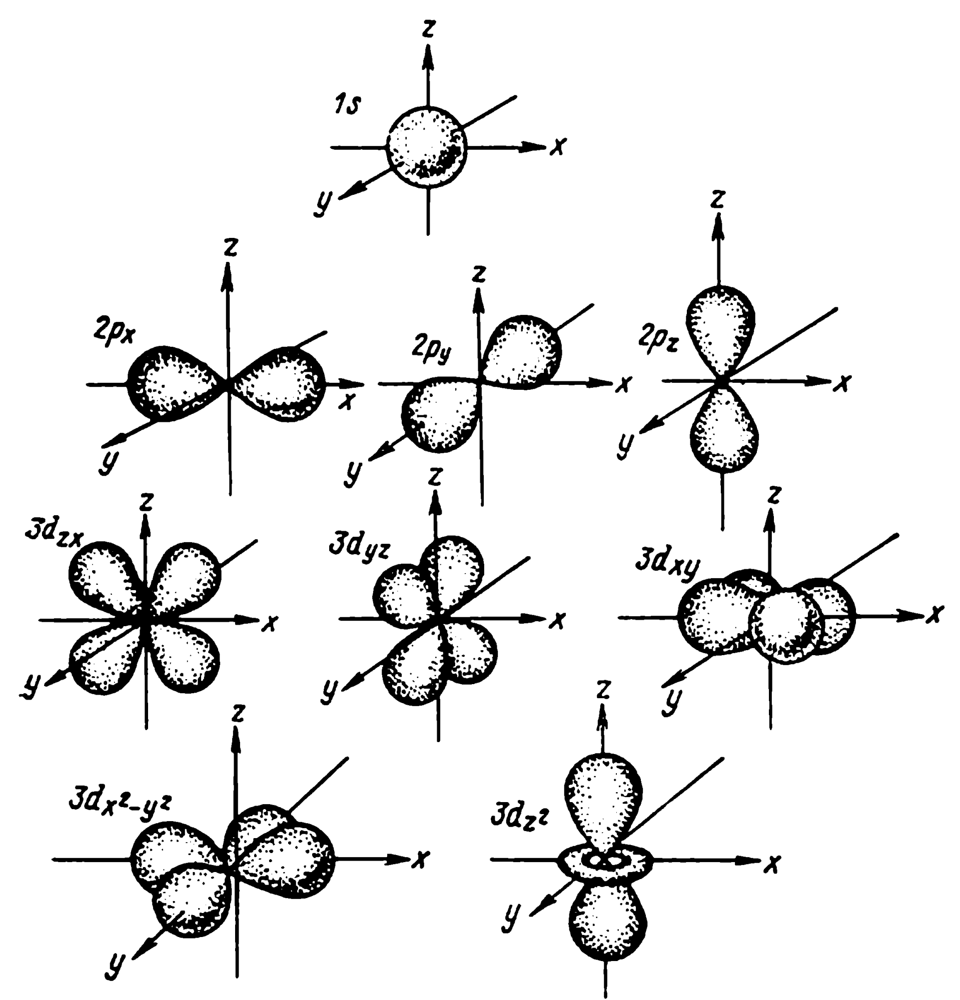



Fig. 20. Configurations et orientations spatiales des nuages électroniques des électrons $1s$, $2p$ et $3d$.

sant les dimensions, la configuration et l'orientation spatiales du nuage électronique, a reçu le nom d'*orbitale électronique de l'atome.*

La figure 20 représente les configurations et les orientations spatiales des nuages électroniques correspondant aux orbitales

électroniques 1*s*, 2*p* et 3*d*. Comme dans l'état *s* ($l = 0$) le nombre quantique magnétique *m* ne peut avoir qu'une seule valeur ($m = 0$), toutes les orientations possibles du nuage électronique de l'électron *s* dans l'espace sont identiques entre elles. Dans le cas des orbitales *p* ($l = 1$) *m* peut prendre trois valeurs différentes et les nuages électroniques correspondants peuvent avoir dans l'espace trois orientations différentes (fig. 20). Ces trois nuages de l'électron *p* sont orthogonaux entre eux; en faisant coïncider ces trois directions avec les axes de coordonnées ($x$, $y$, $z$) on dénote les états correspondants des électrons par $p_x$, $p_y$ et $p_z$. Enfin pour les orbitales *d* ($l = 2$) on dispose de cinq valeurs différentes du nombre magnétique *m* et par conséquent on distingue cinq orientations différentes des nuages électroniques *d* dans l'espace.

L'étude des spectres atomiques a conduit à conclure que l'électron doit être caractérisé, en plus des trois nombres quantiques *n*, *l* et *m*, encore par une quatrième grandeur quantifiée qui, ne dépendant pas du mouvement orbital de l'électron, définit son état propre. Cette grandeur a reçu le nom de *nombre quantique de spin*, ou *spin* tout court (le mot anglais spin signifie toupie). On le dénote généralement par la lettre *s*. Le spin de l'électron ne peut prendre que deux valeurs: $+1/2$ et $-1/2$. Ainsi, de même que pour les autres nombres quantiques, les valeurs possibles du spin électronique diffèrent entre elles de l'unité.

En plus du moment cinétique orbital, déterminé par la valeur du nombre *l*, l'électron possède un moment cinétique propre que l'on associe en simplifiant grandement les choses à la rotation de l'électron sur lui-même. C'est la projection de ce moment cinétique propre sur une direction donnée (l'axe des *z* par exemple) que l'on désigne sous le nom de spin.

Les quatre nombres quantiques *n*, *l*, *m* et *s* définissent complètement l'état de l'électron dans un atome.

**30. Atomes à plusieurs électrons.** Dans l'atome d'hydrogène l'électron se trouve soumis à l'action du champ de forces créé par le seul noyau. Dans les atomes à plusieurs électrons chacun des électrons est soumis à l'action du champ de forces créé non seulement par le noyau, mais encore par tous les autres électrons. De ce fait les nuages électroniques des différents électrons s'unissent pour ainsi dire et forment un nuage commun à plusieurs électrons. Dans le cas de systèmes aussi compliqués, il est fort difficile, sinon impossible, de trouver une solution exacte de l'équation de Schrödinger; aussi en est-on réduit à déterminer l'état des électrons dans ces atomes à l'aide de solutions approchées de l'équation de Schrödinger.

Les différentes méthodes utilisées pour trouver des solutions approchées de l'équation de Schrödinger se fondent sur l'approximation dite monoélectronique qui consiste à poser que la fonction

d'onde d'un système à plusieurs électrons peut être présentée sous la forme d'une somme des fonctions d'onde de chacun des électrons du système. Dans ces conditions on arrive à résoudre l'équation de Schrödinger séparément pour chacun des électrons appartenant à l'atome; l'état de chacun des électrons peut alors être caractérisé, comme pour l'unique électron de l'atome d'hydrogène, par les valeurs des quatre nombres quantiques $n$, $l$, $m$ et $s$. Mais même dans cette approximation la résolution de l'équation de Schrödinger pour

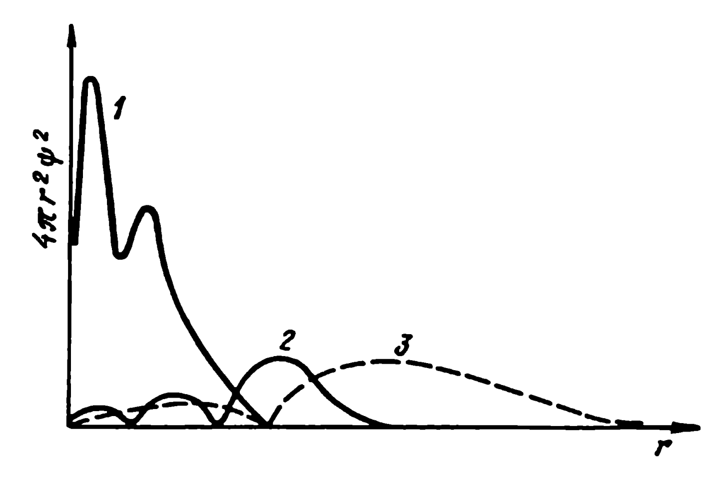



Fig. 21. Courbes de la répartition radiale des probabilités dans l'atome de sodium :
*1* — pour les dix électrons des couches $K$ et $L$; *2* — pour l'électron $3s$; *3* — pour l'électron $3p$.

les atomes à plusieurs électrons et pour les molécules exige des calculs compliqués. Actuellement ces calculs se font sur ordinateurs, ce qui a permis d'effectuer les calculs pour les atomes de tous les éléments et pour un grand nombre de molécules.

L'étude des spectres d'atomes à plusieurs électrons a montré que l'état énergétique des électrons dépend non seulement du nombre quantique principal $n$, mais aussi de la valeur du nombre orbital $l$. Cela tient à ce que dans les atomes chaque électron est soumis non seulement à une force d'attraction exercée par le noyau, mais également à des forces de répulsion exercées par tous les autres électrons se trouvant entre le noyau et l'électron considéré. Tout se passe comme si les couches électroniques internes se comportaient comme une espèce d'écran affaiblissant l'effet d'attraction entre l'électron considéré et le noyau; on dit que ces couches internes exercent un *effet d'écran*. L'effet d'écran est différent suivant la valeur du nombre quantique orbital $l$ de l'électron.

Considérons par exemple l'atome de sodium (numéro atomique $Z = 11$). Les couches $K$ et $L$ les plus proches du noyau sont occupées par dix électrons; le onzième électron appartient à la couche $M$ ($n = 3$). Sur la figure 21 la courbe *1* représente la répartition

radiale des probabilités pour les dix électrons « internes » formant un nuage électronique unique; le maximum de la densité électronique le plus rapproché du noyau correspond à la couche $K$, et le deuxième maximum à la couche $L$. La majeure partie du nuage électronique externe de l'atome de sodium se trouve en dehors de la région occupée par les électrons internes qui font écran ; une partie du nuage de l'électron externe pénètre dans la région sous-jacente où l'effet d'écran est plus faible.

Reste à déterminer lequel des états $3s$, $3p$ ou $3d$ de l'électron externe, subissant une plus forte attraction par le noyau, possède une énergie plus faible. Un examen de la figure 21 montre que c'est le nuage électronique de l'électron $3s$ qui pénètre le plus profondément dans la région occupée par les électrons des couches $K$ et $L$; il est donc soumis à un plus faible effet d'écran que le nuage électronique de l'électron $3p$. Il en résulte que c'est dans l'état $3s$ que l'électron est le plus fortement attiré par le noyau et possède donc une énergie plus faible que s'il se trouvait dans l'état $3p$. Quant au nuage électronique de l'électron $3d$, il se situe pratiquement tout entier en dehors de la région occupée par les électrons internes; l'effet d'écran est alors le plus fort et l'attraction de l'électron $3d$ est la plus faible. C'est pour cela que l'état stable de l'atome de sodium correspond à la disposition de son électron externe sur l'orbitale $3s$.

Ainsi, dans les atomes à plusieurs électrons l'énergie de l'électron dépend non seulement du nombre quantique principal $n$, mais également du nombre orbital $l$. Dans le cas de ces atomes, le nombre quantique principal ne détermine qu'une certaine bande d'énergie à l'intérieur de laquelle la valeur exacte de l'énergie de l'électron est déterminée par la valeur du nombre $l$. Il en résulte que l'ordre de croissance de l'énergie sur les sous-niveaux énergétiques est approximativement le suivant (voir aussi fig. 22):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s <$$
$$< 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$$

**31. Principe de Pauli et relation entre la structure électronique des atomes et la classification périodique des éléments.** Dans la détermination de l'état d'un électron appartenant à un atome à plusieurs électrons un rôle important revient au *principe* qui avait été formulé par W. Pauli, selon lequel *dans un atome, il n'existe jamais plusieurs électrons possédant les quatre mêmes nombres quantiques*. Il s'ensuit que chaque orbitale atomique définie par des valeurs déterminées de $n$, $l$ et $m$ ne peut être occupée par plus de deux électrons de spins opposés. Les deux électrons de spins opposés se trouvant sur une même orbitale sont dits *accouplés*, pour les différencier d'un électron *célibataire* (donc non accouplé à un autre) occupant à lui seul une orbitale.

Appliquant le principe de Pauli, calculons le nombre maximal d'électrons pouvant se trouver sur les différents niveaux et sous-niveaux énergétiques d'un atome.

Pour $l = 0$, donc pour le cas du sous-niveau $s$, le nombre quantique magnétique $m$ est lui aussi égal à zéro. Par conséquent, le sous-niveau $s$ ne comporte qu'une seule orbitale que l'on dénote généralement par une case rectangulaire (case quantique): □. Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, chaque orbitale atomique ne peut assimiler que deux électrons de spins opposés. On représente cet état de chose par le schéma suivant: [↑↓]

Ainsi le sous-niveau $s$ de chacune des couches électroniques peut être occupé par deux électrons au plus. Pour $l = 1$ (sous-niveau $p$) le nombre magnétique $m$ peut prendre trois valeurs différentes ($-1$, $0$, $+1$) et ce sous-niveau comporte donc trois orbitales, chacune ne pouvant être occupée que par deux électrons au maximum. Ainsi le sous-niveau $p$ peut comporter jusqu'à six électrons:

[↑↓|↑↓|↑↓]

Le sous-niveau $d$ ($l = 2$) comporte cinq orbitales correspondant à cinq valeurs différentes de $m$. Le nombre maximal d'électrons pouvant s'y disposer est égal à 10:

[↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓]

Enfin sur le sous-niveau $f$ ($l = 3$) on peut trouver 14 électrons. D'une manière générale le nombre maximal d'électrons pouvant se loger sur un sous-niveau de nombre orbital $l$ est égal à $2\,(2l + 1)$.

Le premier niveau énergétique (couche $K$, $n = 1$) ne comporte que le sous-niveau $s$; le deuxième niveau énergétique (couche $L$, $n = 2$) comporte des sous-niveaux $s$ et $p$ et ainsi de suite. Nous pouvons donc dresser un tableau du nombre maximal d'électrons pouvant être placés dans les différentes couches électroniques (tableau 2).

Les données figurant dans le tableau 2 montrent que le nombre maximal d'électrons pouvant occuper un niveau énergétique est égal à $2n^2$, $n$ étant le nombre quantique principal associé à la couche considérée. Ainsi dans la couche $K$ on ne peut trouver plus de deux électrons ($2 \cdot 1^2 = 2$), dans la couche $L$, plus de huit électrons ($2 \cdot 2^2 = 8$), dans la couche $M$ plus de 18 électrons ($2 \cdot 3^2 = 18$), etc.

*Tableau 2*

**Nombre maximal d'électrons pouvant se trouver sur les niveaux et les sous-niveaux énergétiques**

| Niveau énergétique | Sous-niveau énergétique | Valeurs possibles du nombre magnétique $m$ | Nombre d'orbitales | | Nombre maximal d'électrons | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | dans le sous-niveau | dans le niveau | sur le sous-niveau | sur le niveau |
| $K$ ($n=1$) | $s$ ($l=0$) | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| $L$ ($n=2$) | $s$ ($l=0$) | 0 | 1 | 4 | 2 | 8 |
| | $p$ ($l=1$) | −1, 0, +1 | 3 | | 6 | |
| $M$ ($n=3$) | $s$ ($l=0$) | 0 | 1 | 9 | 2 | 18 |
| | $p$ ($l=1$) | −1, 0, +1 | 3 | | 6 | |
| | $d$ ($l=2$) | −2, −1, 0, +1, +2 | 5 | | 10 | |
| $N$ ($n=4$) | $s$ ($l=0$) | 0 | 1 | 16 | 2 | 32 |
| | $p$ ($l=1$) | −1, 0, +1 | 3 | | 6 | |
| | $d$ ($l=2$) | −2, −1, 0, +1, +2 | 5 | | 10 | |
| | $f$ ($l=3$) | −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3 | 7 | | 14 | |

Notons que ces nombres coïncident avec les nombres d'éléments dans les périodes de la classification périodique des éléments.

*L'état le plus stable d'un électron dans un atome correspond à une énergie aussi petite que possible.* Tout autre état est l'état *excité*, qui est instable : un électron se trouvant dans un état excité le quitte spontanément pour venir occuper un état de plus faible énergie. Aussi dans l'atome d'hydrogène non excité (charge du noyau $Z = 1$) l'unique électron occupe le niveau le plus bas de tous les niveaux énergétiques possibles, qui est le sous-niveau 1$s$. Nous représentons la structure électronique de l'atome d'hydrogène par le schéma

s

H 1 [↑]

et nous la dénoterons par $1s^1$ (un, $s$, un).

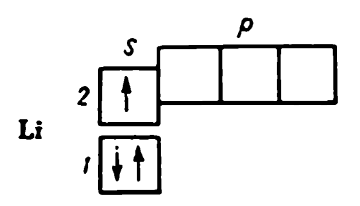
Dans l'atome d'hélium ($Z = 2$) le deuxième électron se trouve aussi dans l'état 1$s$. Sa structure électronique ($1s^2$, un, $s$, deux) se laisse

représenter par le schéma

s
He 1 [↑↓]

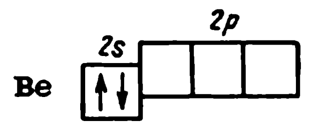
C'est dans cet élément que s'achève le remplissage de la couche $K$ la plus proche du noyau, et c'est cet élément qui marque la fin de la première période de la classification périodique.

Dans l'atome de l'élément faisant suite à l'hélium — le lithium ($Z = 3$), le troisième électron ne peut venir se placer sur l'orbitale de la couche $K$, en vertu du principe de Pauli. Il occupera donc l'état $s$ du deuxième niveau énergétique (couche $L$, $n = 2$). La formule de sa structure électronique est $1s^2 2s^1$, ce qui correspond au schéma




Dans ce schéma le nombre et la disposition des cases quantiques sont tels que: 1) dans l'atome de lithium les électrons sont répartis sur deux niveaux énergétiques, dont le premier ne se compose que d'un sous-niveau ($1s$) entièrement occupé; 2) le deuxième niveau énergétique, qui est ici le niveau extérieur, comporte deux sous-niveaux ($2s$ et $2p$) et correspond à une énergie plus grande; 3) le sous-niveau $2s$ comporte une seule orbitale qui dans l'atome de lithium ne renferme qu'un seul électron; 4) le sous-niveau $2p$ comporte trois orbitales de même énergie, plus grande que celle de l'orbitale $2s$; dans un atome de lithium non excité les orbitales $2p$ sont vacantes.

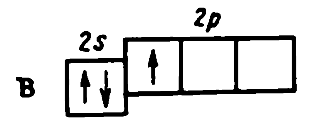
Dans ce qui suit, pour simplifier, nous n'indiquerons sur nos schémas que les niveaux énergétiques incomplets. Aussi la structure du cortège électronique de l'élément suivant de la deuxième période, le béryllium ($Z = 4$), s'exprimera par le schéma simplifié suivant:




ou par la formule $1s^2 2s^2$. Nous voyons ainsi que, de même que dans la première période, la construction de la deuxième période débute par des éléments dans les atomes desquels apparaissent des électrons $s$ d'une nouvelle couche électronique. Les structures des couches

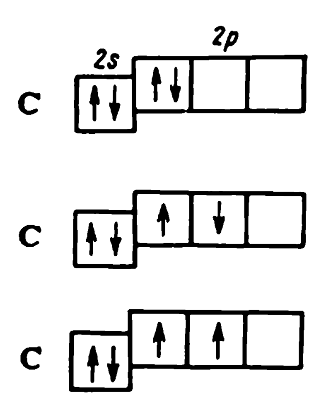
électroniques externes étant semblables, les éléments commençant les périodes ont des propriétés chimiques ressemblantes. De ce fait on les classe dans la famille des *éléments s.*

La structure électronique du bore ($Z = 5$) qui suit le béryllium est donnée par le schéma




et s'exprime par la formule $1s^22s^22p^1$.

En augmentant encore d'une unité la charge du noyau, ce qui nous mène au carbone ($Z = 6$), le nombre d'électrons occupant le sous-niveau $2p$ augmente jusqu'à 2; la formule de la structure électronique du carbone est $1s^22s^22p^2$. On peut faire correspondre à cette formule l'un quelconque des trois schémas suivants:




Dans le schéma (1) les deux électrons $2p$ dans l'atome de carbone occupent une seule et même orbitale, ce qui implique qu'ils ont le même nombre magnétique $m$, mais que leurs spins sont opposés; le schéma (2) se rapporte au cas où les électrons $2p$ se trouvent sur des orbitales différentes (les valeurs de $m$ sont donc différentes) et ont des spins opposés; enfin le schéma (3) montre que les deux électrons $2p$ se trouvant sur des orbitales différentes ont des spins parallèles.

Il résulte de l'étude du spectre atomique du carbone que c'est le troisième schéma qui se trouve réalisé dans l'atome de carbone; ce schéma correspond à la plus grande valeur possible du *spin résultant de l'atome* (c'est la somme des spins de tous les électrons renfermés dans l'atome; dans les répartitions électroniques représentées par les schémas (1) et (2) cette somme est égale à zéro, tandis que le schéma (3) donne un spin résultant égal à 1).

Ce mode de répartition des électrons dans l'atome de carbone exprime un cas particulier d'une règle générale dite *loi de Hund*: *l'état stable d'un atome correspond à une répartition des électrons sur*

*le sous-niveau énergétique pour laquelle se réalise la plus grande valeur possible du spin résultant.*

On remarquera que la loi de Hund n'exclut nullement toute autre répartition des électrons sur un sous-niveau énergétique puisqu'elle ne fait qu'affirmer que la plus grande valeur possible du spin résultant correspond à l'état stable de l'atome; il s'agit donc de son état *non excité* qui est caractérisé par la plus faible énergie. Pour toute autre répartition des électrons, l'énergie de l'atome sera plus grande, ce qui implique que l'atome se trouvera dans un état *excité* qui est un état instable.

L'application de la loi de Hund permet d'établir sans peine le schéma de la répartition des électrons dans l'atome d'azote ($Z = 7$):

N 2s [↑↓] 2p [↑][↑][↑]

La formule électronique est $1s^2 2s^2 2p^3$.

A partir du moment où chacune des orbitales $2p$ disponibles est occupée par un électron, commence une répartition par paires sur ces orbitales. A l'atome d'oxygène ($Z = 8$) correspond la formule électronique $1s^2 2s^2 2p^4$ et le schéma de répartition suivant:

O 2s [↑↓] 2p [↑↓][↑][↑]

L'atome de fluor ($Z = 9$) comporte un électron $2p$ de plus, sa formule électronique est donc $1s^2 2s^2 p^5$, ce qui s'explicite par le schéma

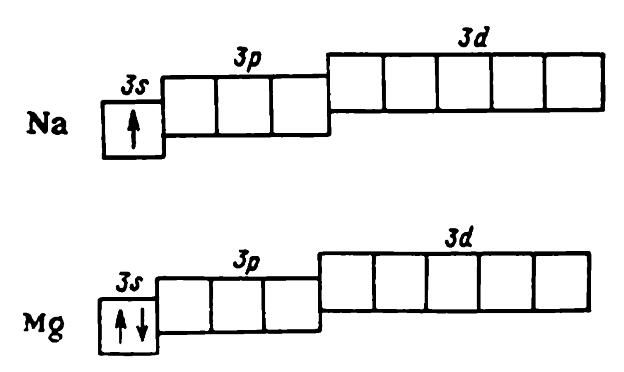
F 2s [↑↓] 2p [↑↓][↑↓][↑]

Avec le néon ($Z = 10$) s'achève l'occupation du sous-niveau $2p$; le deuxième niveau énergétique (couche $L$) se trouve alors entièrement occupé et cela marque la fin de la deuxième période de la classification périodique.

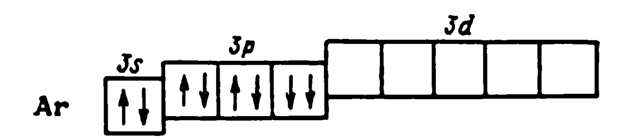
Ainsi, commençant par le bore ($Z = 5$) et se terminant par le néon ($Z = 10$) le sous-niveau $p$ de la couche électronique externe se remplit peu à peu; les éléments de cette partie de la deuxième période appartiennent donc à la famille des *éléments p*.

Les atomes de sodium ($Z = 11$) et de magnésium ($Z = 12$) renferment dans leurs couches externes, tout comme les premiers

éléments de la deuxième période — lithium et béryllium, respectivement un et deux électrons *s*; leurs formules électroniques sont: $1s^22s^22p^63s^1$ (sodium) et $1s^22s^22p^63s^2$ (magnésium); les schémas de ces structures électroniques sont les suivants:




A partir de l'aluminium ($Z = 13$), qui vient à la suite du magnésium, commence l'occupation du sous-niveau $3p$; ce niveau se trouve entièrement occupé dans l'atome du gaz rare argon ($Z = 18$) dont la structure électronique est

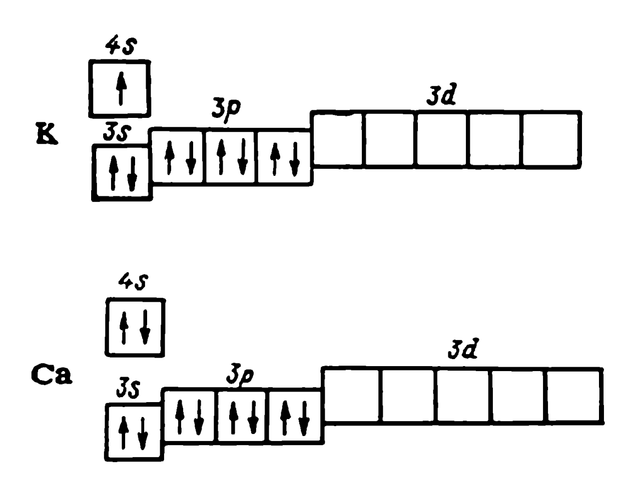



et la formule est $1s^22s^22p^63s^23p^6$.

Ainsi la troisième période, tout comme la deuxième, débute par deux éléments *s*, à la suite desquels on trouve six éléments *p*. La structure des couches électroniques externes des éléments correspondants de ces deux périodes est par conséquent semblable. Les couches électroniques externes des atomes de lithium et de sodium contiennent chacune un seul électron *s*, celles des atomes d'azote et de phosphore contiennent chacune deux électrons *s* et trois électrons *p*, et ainsi de suite. Autrement dit, à mesure qu'augmente la charge du noyau, la structure des couches électroniques externes se reproduit périodiquement. Nous verrons dans ce qui suit que ceci est valable également pour les éléments des périodes suivantes. Il en résulte que la *disposition des éléments dans le système périodique correspond à la structure électronique de leurs atomes.* Or la structure électronique des atomes dépend de la charge de leurs noyaux et, à son tour, détermine les propriétés des éléments et des composés qu'ils forment. C'est en cela que réside l'origine de la variation périodique des propriétés des éléments en fonction de la charge des noyaux de leurs atomes, qui s'exprime par la loi périodique.

Reprenons l'étude de la structure électronique des atomes. Nous nous sommes arrêtés à l'atome d'argon dont les sous-niveaux $3s$ et

3*p* sont entièrement remplis mais toutes les orbitales du sous-niveau 3*d* y sont vacantes. Néanmoins chez les éléments suivants, potassium ($Z = 19$) et calcium ($Z = 20$), le remplissage de la troisième couche électronique est provisoirement suspendu et c'est le sous-niveau *s* de la quatrième couche qui commence à se remplir. La structure électronique de l'atome de potassium est décrite par la formule $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$, et celle de l'atome de calcium par la formule $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$; les schémas électroniques en sont:




La raison de ce mode d'occupation du sous-niveau électronique est la suivante. Ainsi que nous l'avons indiqué au § 30, l'énergie d'un électron dans les atomes à plusieurs électrons dépend non seulement de la valeur du nombre quantique principal, mais aussi de celle du nombre orbital. Nous y avons également indiqué la succession des sous-niveaux énergétiques correspondant à l'accroissement de l'énergie de l'électron. Cette même succession des sous-niveaux est représentée sur la figure 22.

Il ressort de cette figure que le sous-niveau 4*s* présente une énergie plus faible que celle du sous-niveau 3*d* du fait que l'effet d'écran est plus fort pour les électrons *d* que pour les électrons *s*. En conséquence la répartition des électrons périphériques sur les sous-niveaux 4*s* dans les atomes de potassium et de calcium assure une plus grande stabilité de ces atomes.

L'ordre d'occupation des orbitales atomiques par les électrons en fonction des valeurs des nombres quantiques principal et orbital a été exploré par le chimiste soviétique V. Kletchkovski qui montra que l'énergie de l'électron augmentait à mesure que croissait la somme de ces deux nombres quantiques ($n + l$). Il exprima ce résultat de la manière suivante (*première règle de Kletchkovski*): *à mesure qu'augmente la charge du noyau, l'ordre d'occupation des orbitales électroniques est celui où sont d'abord occupées les orbitales dont la somme* ($n + l$) *des nombres quantiques principal et orbital est la plus petite.*

Les structures électroniques des atomes de potassium et de calcium se conforment à cette règle. En effet pour les orbitales $3d$ ($n = 3$, $l = 2$) la somme ($n + l$) est égale à 5, tandis que pour

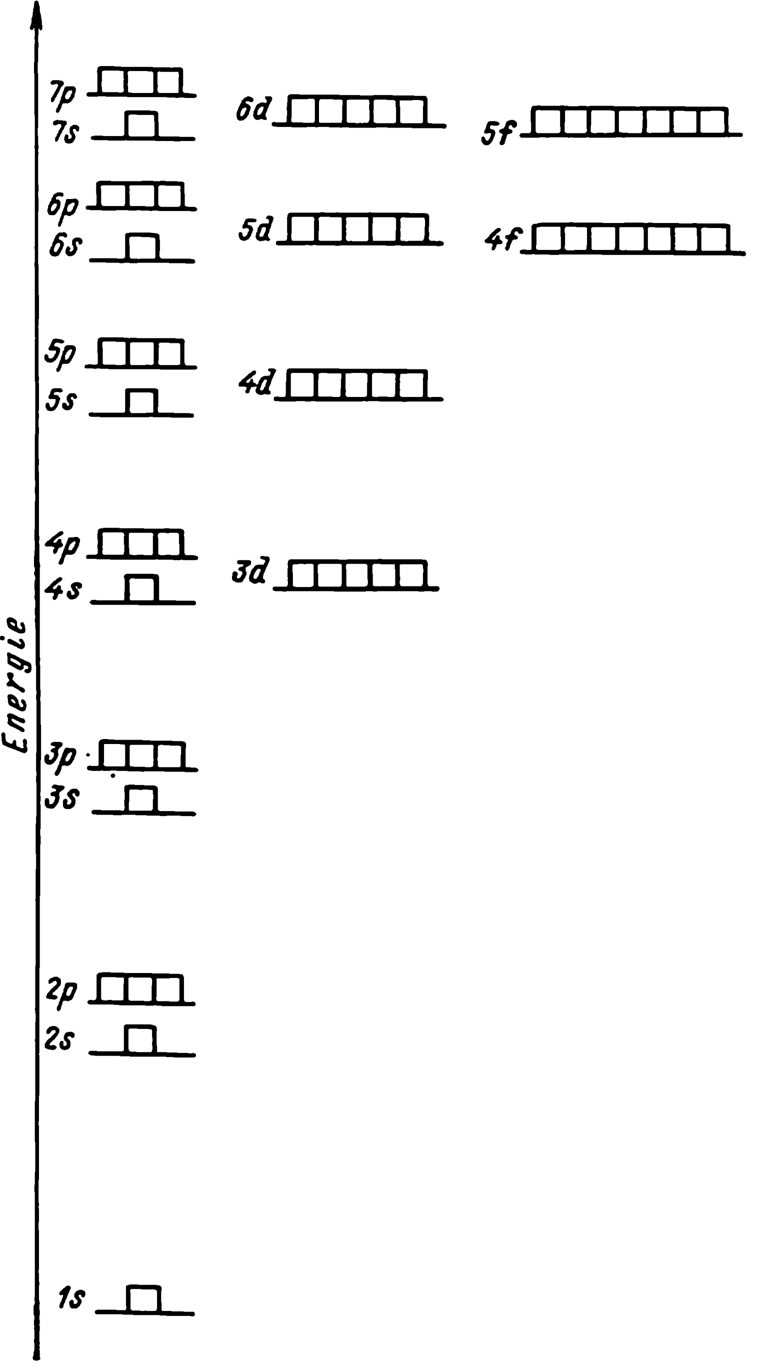
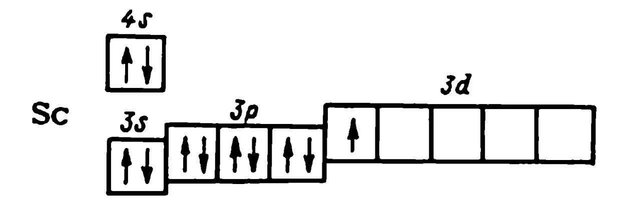



Fig. 22. Ordre d'occupation des sous-niveaux énergétiques des électrons d'un atome.

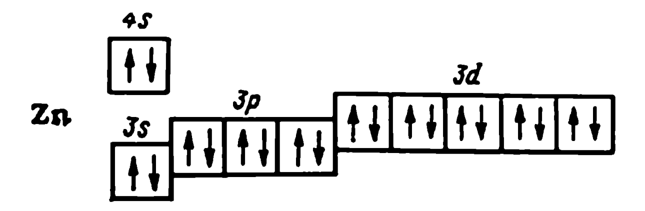
l'orbitale $4s$ ($n = 4$, $l = 0$) elle est égale à 4 seulement. Il s'ensuit que l'occupation du sous-niveau $4s$ doit commencer avant celle du sous-niveau $3d$, comme c'est effectivement le cas.

Ainsi c'est dans l'atome de calcium que se trouve parachevée l'occupation du sous-niveau $4s$. Lorsqu'on passe à l'élément suivant, le scandium ($Z = 21$), une question se pose de savoir lequel des sous-niveaux, ayant même valeur de la somme $(n + l)$, le sous-niveau $3d$ ($n = 3$, $l = 2$), le sous-niveau $4p$ ($n = 4$, $l = 1$) ou le sous-niveau $5s$ ($n = 5$, $l = 0$), sera occupé. Il apparaît que lorsque la somme $(n + l)$ a une même valeur, l'énergie de l'électron est d'autant plus grande que le nombre quantique principal $n$ est grand. Aussi, dans ces cas, l'ordre d'occupation des sous-niveaux énergétiques par les électrons est régi par la *deuxième règle de Kletchkovski*: *lorsque la somme $(n + l)$ correspondant à plusieurs sous-niveaux a même valeur, l'occupation des orbitales s'effectue dans l'ordre de croissance du nombre quantique principal $n$.*

Appliquant cette règle au cas où $(n + l) = 5$, on voit que c'est le sous-niveau $3d$ ($n = 3$) qui est occupé en premier lieu, puis vient le sous-niveau $4p$ ($n = 4$) et enfin le sous-niveau $5s$ ($n = 5$). Dans l'atome de scandium ce sont les orbitales $3d$ qui seront occupées et sa structure électronique répond donc à la formule $1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$ *; le schéma électronique en est




L'occupation du sous-niveau $3d$ se poursuit dans les atomes des éléments faisant suite au scandium: titane, vanadium, etc., et s'achève pour le zinc ($Z = 30$); la structure de l'atome de zinc est décrite par le schéma




ce qui correspond à la formule $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$.

* Pour écrire les formules de la structure électronique on commence par dénoter tous les états correspondant à une valeur donnée de $n$ et ce n'est qu'ensuite on indique les états de plus grandes valeurs de $n$. C'est pour cela que l'ordre d'écriture ne coïncide pas toujours avec l'ordre d'occupation des sous-niveaux électroniques. Ainsi, par exemple, dans la formule électronique de l'atome de scandium le sous-niveau $3d$ est placé devant le sous-niveau $4s$, bien que ce dernier soit occupé avant le sous-niveau $3d$.

Les dix éléments *d*, à partir du scandium jusqu'au zinc, forment le groupe des *éléments de transition*. La structure des couches électroniques de ces éléments se distingue de celle des éléments précédents (éléments *s* et *p*) en ce que chaque fois que l'on passe d'un élément au suivant, le nouvel électron supplémentaire vient se placer non pas dans la couche périphérique ($n = 4$), mais dans la couche sous-jacente ($n = 3$). Il convient de noter que les propriétés chimiques des éléments dépendent en premier lieu de la structure de la couche des électrons périphériques d'un atome, et bien moins de la structure des couches sous-jacentes (électrons des couches intérieures). La couche électronique externe des atomes de tous les éléments de transition est constituée par deux électrons *s* *; c'est pour cela qu'avec l'augmentation du numéro atomique les propriétés chimiques des éléments *d* évoluent plus lentement que celles des éléments *s* et *p*. Tous les éléments *d* font partie des métaux, car c'est le remplissage du sous-niveau externe *p* qui conduit d'abord au passage d'un métal à un élément nettement non métallique, puis à un gaz rare.

Une fois que le sous-niveau $3d$ ($n = 3$, $l = 2$) est entièrement rempli, conformément à la deuxième règle de Kletchkovski, les électrons viennent se placer sur le sous-niveau $4p$ ($n = 4$, $l = 1$) et reprennent l'occupation de la couche *N*. Ce processus débute dans l'atome de gallium ($Z = 31$) et s'achève dans l'atome de krypton ($Z = 36$), dont la structure électronique s'exprime par la formule $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^6$. De même que pour les atomes des gaz rares plus légers, néon et argon, l'atome de krypton a une couche électronique externe de structure $ns^2 np^6$, $n$ étant le nombre quantique principal (néon — $2s^2 2p^6$, argon — $3s^2 3p^6$, krypton — $4s^2 4p^6$).

A partir du rubidium commence l'occupation du sous-niveau $5s$, ce qui est conforme à la deuxième règle de Kletchkovski. L'atome de rubidium ($Z = 37$) présente la structure électronique caractéristique des métaux alcalins, comportant un électron *s* dans la couche périphérique. C'est le début de la construction de la cinquième période de la classification. De même que dans la quatrième période, le sous-niveau *d* de la couche électronique sous-jacente reste incomplet. Rappelons que dans la quatrième couche électronique il existe déjà un sous-niveau *f*, qui ne sera pas encore occupé dans la cinquième période.

Dans l'atome de strontium ($Z = 38$) le sous-niveau $5s$ est occupé par deux électrons; après cet élément commence l'occupation du sous-niveau $4d$, de sorte que les dix éléments suivants, depuis l'yt-

* Il existe aussi des éléments *d* (par exemple, le chrome et le molybdène, les éléments du sous-groupe du cuivre) dont les atomes ne comportent dans la couche externe qu'un seul électron *s*. Nous examinerons à la fin de ce paragraphe les causes de ces déviations par rapport à l'ordre d'occupation « normal » des sous-niveaux énergétiques électroniques.

trium ($Z = 39$) jusqu'au cadmium ($Z = 48$), font partie des éléments de transition *d*. A la suite de ces dix éléments viennent six autres éléments dont le premier est l'indium et le sixième le gaz rare xénon, qui sont des éléments *p* et qui clôturent la cinquième période. Nous voyons que les quatrième et cinquième périodes sont semblables.

La sixième période débute, tout comme les précédentes, par deux éléments *s* (le césium et le baryum); là s'achève l'occupation des orbitales caractérisées par une somme $(n + l)$ égale à 6. A partir de là, selon les règles de Kletchkovski, doit commencer l'occupation du sous-niveau $4f$ ($n = 4$, $l = 3$) avec une somme $(n + l)$ égale à 7, le nombre quantique principal $n$ étant aussi petit que possible. En fait dans l'atome de lanthane ($Z = 57$) qui vient aussitôt après le baryum, on voit apparaître non pas un électron $4f$, mais un électron $5d$, de sorte que sa structure électronique est donnée par la formule $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Cependant dans l'atome de cérium ($Z = 58$) qui fait suite au lanthane, commence l'occupation du sous-niveau $4f$ sur lequel vient se placer l'unique électron $5d$ qui existait dans l'atome de lanthane. La formule électronique de l'atome de cérium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$. Ainsi l'écart à la règle de Kletchkovski, qui s'est produit dans l'atome de lanthane, n'était que très provisoire, puisqu'à partir du cérium se produit l'occupation successive de toutes les orbitales du sous-niveau $4f$. Les quatorze lanthanides se trouvant dans cette partie de la sixième période sont des *éléments f*, dont les propriétés sont proches de celles du lanthane. La construction des couches électroniques des atomes de ces éléments présente la particularité suivante: lorsqu'on passe d'un élément *f* au suivant, le nouvel électron ne vient se placer ni dans la couche périphérique ($n = 6$), ni dans la couche immédiatement sous-jacente ($n = 5$), mais dans la troisième couche seulement ($n = 4$).

Comme les atomes des lanthanides ne se distinguent pas notablement les uns des autres par la structure de leurs dernières et avant-dernières couches électroniques externes, tous ces éléments ont des propriétés chimiques semblables.

L'occupation du sous-niveau $5d$, commencée dans l'atome de lanthane, recommence dans l'atome de hafnium ($Z = 72$) et s'achève dans celui de mercure ($Z = 80$). Une fois que ce sous-niveau est occupé, on trouve après le mercure encore six éléments *p*, exactement comme dans les périodes précédentes. Avec ces six éléments se réalise la construction du sous-niveau $6p$; elle commence par le thallium ($Z = 81$) et se termine par le gaz rare radon ($Z = 86$) qui est le dernier élément de cette sixième période.

La septième période encore inachevée se construit comme la précédente. A la suite de deux éléments *s* (francium et radium) et d'un élément *d* (actinium) on trouve quatorze éléments *f* dont les propriétés sont assez proches de celles de l'actinium. Ces éléments,

dont le premier est le thorium ($Z = 90$) et le dernier l'élément 103, sont généralement désignés sous le nom d'*actinides*. Parmi ces éléments se trouve le *mendélévium* ($Z = 101$) qui a été artificiellement produit par des physiciens américains en 1955; à la suite des actinides se trouvent le *kurtchatovium* ($Z = 104$) et l'élément 105, qui ont été produits artificiellement par une équipe de physiciens soviétiques dirigée par G. N. Flerov. Ce sont des éléments $d$ qui clôturent la partie connue de la classification des éléments.

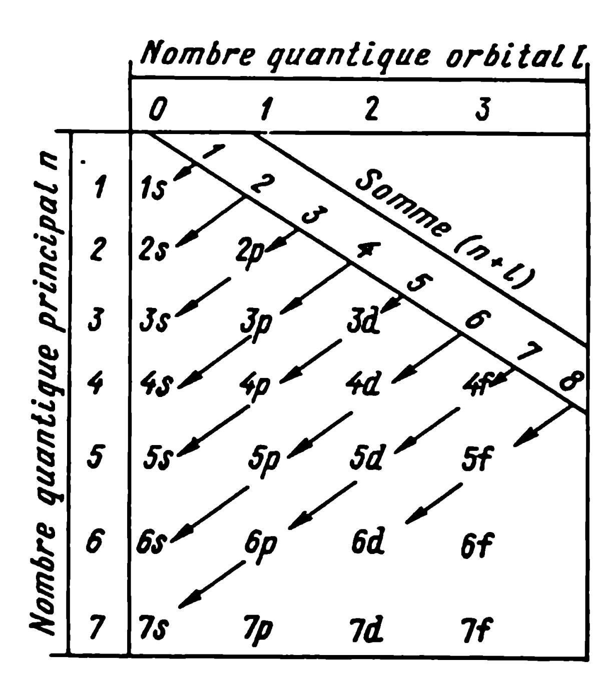



Fig. 23. Schéma illustrant l'ordre d'occupation des sous-niveaux énergétiques des électrons d'un atome.

La répartition des électrons par niveaux énergétiques (couches) dans les atomes de tous les éléments connus est indiquée dans le tableau périodique des éléments. La figure 23 représente de manière schématique l'ordre d'occupation par les électrons des niveaux et sous-niveaux énergétiques des atomes; cette figure exprime sous forme graphique les règles de Kletchkovski. L'occupation des sous-niveaux commence par les plus faibles valeurs de la somme ($n + l$) et se poursuit vers les plus grandes valeurs de cette somme dans l'ordre indiqué par les flèches. On constate que l'ordre indiqué coïncide avec l'ordre d'occupation des orbitales atomiques illustré par la figure 22.

Il convient de noter que le schéma de la figure 23 (de même d'ailleurs que les règles de Kletchkovski) ne reflète pas les particularités de la structure électronique des atomes de certains éléments. Aussi lorsqu'on passe de l'atome de nickel ($Z = 28$) à l'atome de cuivre ($Z = 29$), le nombre d'électrons $3d$ augmente non pas d'un électron, mais de deux, parce que l'un des électrons $4s$ passe sur le sous-niveau $3d$. La structure électronique de l'atome de cuivre s'exprime donc par la formule $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$. On constate un « saut » analogue d'un électron du sous-niveau externe $s$ sur le sous-niveau $d$ de la couche précédente dans les atomes d'argent et d'or, qui sont des éléments analogues au cuivre. Ce phénomène est lié à ce que les structures électroniques présentent une plus grande stabilité énergétique lorsque les sous-niveaux énergétiques sont entièrement occupés (cf. § 33). Le saut de l'électron du sous-niveau $4s$ sur le sous-niveau $3d$ qui se produit dans l'atome de cuivre (ainsi que dans les atomes d'argent et d'or) conduit à l'occupation totale du sous-niveau $d$, c'est ce qui le rend énergétiquement avantageux.

Nous montrerons au § 33 qu'une grande stabilité énergétique se manifeste également dans les configurations électroniques comportant un sous-niveau rem-

pli exactement à moitié (par exemple les structures comportant trois électrons $p$ dans leurs couches périphériques, cinq électrons $d$ dans l'avant-dernière couche ou sept électrons $f$ dans une couche encore plus profonde). C'est ce qui explique le « saut » d'un électron $4s$ sur le sous-niveau $3d$ dans l'atome de chrome ($Z = 24$), qui acquiert ainsi la structure électronique stable décrite par la formule $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$, où le sous-niveau $3d$ est occupé à moitié ; un passage analogue d'un électron $5s$ sur le sous-niveau $4d$ se produit dans l'atome de molybdène ($Z = 42$).

Les différents écarts à l'ordre « normal » d'occupation des états énergétiques observés dans les atomes de lanthane (apparition d'un électron $5d$ à la place d'un électron $4f$) et de cérium (apparition simultanée de deux électrons $4f$) et processus analogues dans les structures électroniques des atomes d'éléments de la septième période sont interprétés comme suit. A mesure que la charge du noyau augmente, l'électron se trouvant sur un sous-niveau donné est attiré de plus en plus fortement par le noyau et en conséquence son énergie diminue. L'énergie des électrons se trouvant sur des sous-niveaux différents diminue alors inégalement puisque l'effet d'écran les affecte différemment. Ainsi l'énergie des électrons $4f$ diminue avec l'augmentation de la charge du noyau plus fortement que celle des électrons $5d$ (voir fig. 24). Par suite l'énergie des électrons $5d$ est plus petite dans l'atome de lanthane ($Z = 57$) que celle des électrons $4f$, tandis que dans l'atome de cérium ($Z = 58$) elle est plus grande. De ce fait l'électron, qui dans l'atome de lanthane se trouvait sur le sous-niveau $5d$, se retrouve sur le sous-niveau $4f$ dans l'atome de cérium.

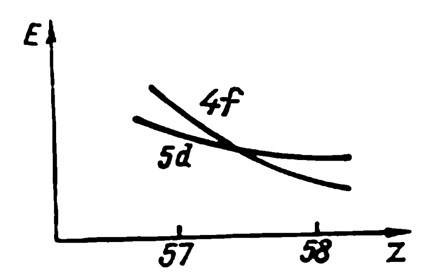


Fig. 24. Variation de l'énergie des électrons $4f$ et $5d$ en fonction de la charge du noyau.

**32. Dimensions des atomes et des ions.** Nous allons considérer la manière dont certaines propriétés des atomes dépendent de la structure de leurs enveloppes électroniques. Nous commencerons par les régularités qui se manifestent dans la variation des rayons atomiques et ioniques.

Comme les nuages électroniques n'ont pas de frontières définies, la notion de dimension d'un atome ne saurait être rigoureuse. Si on assimile les atomes empilés dans les cristaux des corps simples à des billes en contact les unes avec les autres, la distance entre les centres des billes contiguës (c'est-à-dire entre les centres des noyaux atomiques) peut être posée égale au double du rayon atomique. Ainsi la plus petite distance entre les noyaux dans les cristaux de cuivre est égale à 0,256 nm ; on admet en conséquence que le rayon de l'atome de cuivre est égal à la moitié de cette distance, soit à 0,128 nm.

La variation des rayons atomiques avec la charge $Z$ des noyaux atomiques présente un caractère périodique. A l'intérieur d'une même période, à mesure que croît la charge du noyau, la dimension des atomes tend à diminuer ; cette diminution est plus particulièrement accusée dans les périodes courtes (ci-dessous les rayons atomiques sont donnés en nm) :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Li** | **Be** | **B** | **C** | **N** | **O** | **F** |
| 0,155 | 0,113 | 0,091 | 0,077 | 0,071 | 0,066 | 0,064 |
| **Na** | **Mg** | **Al** | **Si** | **P** | **S** | **Cl** |
| 0,189 | 0,160 | 0,143 | 0,134 | 0,13 | 0,104 | 0,099 |

Cette diminution des rayons atomiques est due à ce que la force d'attraction qu'exerce le noyau sur les électrons périphériques augmente avec la charge du noyau.

Chaque fois qu'apparaît une nouvelle couche électronique plus distante du noyau que les précédentes, donc chaque fois que commence une nouvelle période, les rayons atomiques augmentent (le lecteur est invité à comparer les rayons des atomes de fluor et de sodium). Par suite, à l'intérieur de chaque sous-groupe, les dimensions des atomes des éléments augmentent avec la charge des noyaux. Nous donnons ci-après, à titre d'exemple, les valeurs des rayons atomiques (en nm) des éléments de plusieurs sous-groupes principaux:

| I^er^ groupe | | II^e^ groupe | | V^e^ groupe | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Li** | 0,155 | **Be** | 0,113 | **N** | 0,071 |
| **Na** | 0,189 | **Mg** | 0,160 | **P** | 0,13 |
| **K** | 0,236 | **Ca** | 0,197 | **As** | 0,148 |
| **Rb** | 0,248 | **Sr** | 0,215 | **Sb** | 0,161 |
| **Cs** | 0,268 | **Ba** | 0,221 | **Bi** | 0,182 |

Les électrons de la couche périphérique, dont la liaison avec le noyau est la plus faible, peuvent être arrachés pour aller se fixer dans la couche périphérique d'autres atomes. Les atomes qui ont perdu un ou plusieurs électrons acquièrent une charge *positive*, puisque la charge du noyau est maintenant plus grande que la somme des charges des électrons subsistants. Par contre les atomes ayant capté des électrons en surnombre acquièrent une charge *négative*. Ces particules chargées sont des *ions*.

On note les ions par les mêmes symboles que les atomes en y adjoignant en haut à droite du symbole le nombre de charges que portent les ions: ainsi, par exemple, l'ion aluminium portant trois charges positives est noté $Al^{3+}$ et l'ion chlore portant une charge négative est noté $Cl^-$.

Lorsqu'un atome perd des électrons, ses dimensions effectives diminuent, et lorsqu'il en acquiert en surnombre, ses dimensions augmentent. Par suite le rayon d'un ion positif (*cation*) est toujours plus petit et celui d'un ion négatif (*anion*) est toujours plus grand que le rayon de l'atome neutre correspondant. Ainsi le rayon de l'atome de potassium est égal à 0,236 nm et celui de l'ion $K^+$ à 0,133 nm ; les rayons de l'atome de chlore et de l'ion $Cl^-$ sont respectivement égaux à 0,099 nm et 0,181 nm. Le rayon de l'ion diffère d'autant plus du rayon de l'atome que la charge de l'ion est plus grande. Par exemple, les rayons de l'atome de chrome et des ions $Cr^{2+}$ et $Cr^{3+}$ sont respectivement égaux à 0,127, 0,083 et 0,064 nm.

A l'intérieur d'un seul et même sous-groupe les rayons des ions de même charge croissent avec la charge du noyau atomique, ainsi qu'en témoignent les exemples suivants (les rayons des ions sont donnés en nm):

| I^er^ groupe | | II^e^ groupe | | VI^e^ groupe | | VII^e^ groupe | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0,068 | $Be^{2+}$ | 0,034 | $O^{2-}$ | 0,136 | $F^-$ | 0,133 |
| $Na^+$ | 0,098 | $Mg^{2+}$ | 0,074 | $S^{2-}$ | 0,186 | $Cl^-$ | 0,181 |
| $K^+$ | 0,133 | $Ca^{2+}$ | 0,104 | $Se^{2-}$ | 0,198 | $Br^-$ | 0,196 |
| $Rb^+$ | 0,149 | $Sr^{2+}$ | 0,120 | $Te^{2-}$ | 0,222 | $I^-$ | 0,220 |

Cette régularité s'explique par l'augmentation du nombre de couches électroniques et par l'éloignement croissant des électrons périphériques du noyau atomique.

**33. L'énergie d'ionisation et l'affinité électronique.** La propriété chimique la plus marquante des éléments métalliques est l'aptitude de leurs atomes à céder leurs électrons périphériques et à se transformer en ions positifs; les éléments non métalliques, au contraire, ont tendance à s'associer des électrons pour donner des ions négatifs. Pour dépouiller un atome de l'un de ses électrons et le transformer ainsi en ion positif, on doit dépenser une certaine énergie dite *énergie d'ionisation.*

On peut déterminer la valeur de l'énergie d'ionisation en bombardant les atomes par des électrons accélérés par un champ électrique. La plus petite valeur du champ électrique, pour laquelle les électrons acquièrent une vitesse juste suffisante pour ioniser les atomes, s'appelle le *potentiel d'ionisation* des atomes d'un élément donné; on l'exprime en volts.

On exprime souvent l'énergie d'un électron en *électrons-volts* (eV). 1 eV est l'énergie acquise par un électron accéléré sous une différence de potentiel de 1 V (1 eV = $1{,}6\cdot10^{-19}$ J ; rapporté à une mole, cela équivaut à une énergie de 96,5 kJ/mole).

L'énergie d'ionisation exprimée en eV est numériquement égale au potentiel d'ionisation en volts.

En consentant une dépense d'énergie suffisante, on arrive à arracher à l'atome deux, trois ou plusieurs électrons. Ainsi on peut parler du *premier potentiel d'ionisation* (l'énergie requise pour arracher à l'atome un premier électron), du *deuxième potentiel d'ionisation* (énergie requise pour arracher à l'atome un deuxième électron) et ainsi de suite. A mesure que l'on arrache à l'atome de plus en plus d'électrons, la charge positive de l'ion qui se forme augmente de plus en plus. C'est pour cela que pour arracher un nouvel électron il faut à chaque fois dépenser une énergie de plus en plus grande, ce qui revient à dire que les potentiels d'ionisation successifs croissent (tableau 3).

*Tableau 3*

**Potentiels d'ionisation successifs des atomes de plusieurs éléments de la deuxième période**

| Elément | Potentiel d'ionisation, V | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | premier | deuxième | troisième | quatrième | cinquième |
| Lithium | 5,39 | 75,6 | 122,4 | — | — |
| Béryllium | 9,32 | 18,2 | 153,8 | 217,7 | — |
| Bore | 8,30 | 25,1 | 37,9 | 259,3 | 340,1 |
| Carbone | 11,26 | 24,4 | 47,9 | 64,5 | 392,0 |

Les données du tableau 3 montrent que l'atome de lithium cède assez facilement un électron; l'atome de béryllium — deux, l'atome de bore — trois et l'atome de carbone — quatre électrons. Mais pour arracher à ces différents atomes un plus grand nombre d'électrons, on doit dépenser une énergie beaucoup plus grande que pour les premiers. Ce résultat cadre bien avec nos conceptions sur la structure de ces différents atomes. En effet, la couche périphérique de l'atome de lithium ne renferme qu'un seul électron, celle de l'atome de béryllium en comporte deux, celle de l'atome de bore — trois et celle de l'atome de carbone — quatre. Comme ces électrons possèdent une énergie plus grande que celle des électrons de la couche sous-jacente, il ne faut dépenser qu'une énergie relativement faible pour les arracher aux atomes. Mais dès que l'on s'attaque à la couche électronique qui suit, l'énergie d'ionisation augmente brusquement.

La valeur du potentiel d'ionisation peut servir de mesure du caractère métallique plus ou moins prononcé d'un élément: plus le potentiel d'ionisation est petit, plus il est facile d'arracher un électron à l'atome et plus ses propriétés métalliques sont marquées.

En nous plaçant à ce point de vue, nous allons considérer la variation des premiers potentiels d'ionisation en fonction du numéro atomique des atomes appartenant à un même sous-groupe du tableau périodique (tableau 4). On constate qu'à mesure que croît le numéro atomique des éléments, les potentiels d'ionisation diminuent, ce qui indique un renforcement du caractère métallique et une atténuation du caractère non métallique.

Ce mode de variation tient à l'accroissement du rayon des atomes dont il a été question au paragraphe précédent. Par ailleurs, l'augmentation du nombre de couches électroniques internes disposées entre le noyau et les électrons périphériques entraîne un renforcement de l'effet d'écran, donnant lieu à une réduction de sa charge efficace. L'influence de ces deux facteurs (couche électronique exter-

*Tableau 4*

**Premiers potentiels d'ionisation (en V) des atomes des éléments de quelques sous-groupes principaux**

| I^er groupe | II^e groupe | VI^e groupe | VII^e groupe |
|---|---|---|---|
| Li 5,39 | Be 9,32 | O 13,61 | F 17,42 |
| Na 5,14 | Mg 7,64 | S 10,36 | Cl 13,01 |
| K 4,34 | Ca 6,11 | Se 9,75 | Br 11,84 |
| Rb 4,18 | Sr 5,69 | Te 9,01 | I 10,45 |
| Cs 3,89 | Ba 5,21 | | |

ne de plus en plus éloignée du noyau et réduction de sa charge efficace) entraîne un affaiblissement des liens unissant les électrons externes au noyau et, par suite, une baisse du potentiel d'ionisation.

A l'intérieur d'une seule et même période, lorsqu'on progresse d'un métal alcalin au gaz rare, la charge des noyaux augmente progressivement et le rayon des atomes diminue. De ce fait, le potentiel d'ionisation croît d'un élément au suivant et les propriétés métalliques s'estompent de plus en plus. Cette évolution des propriétés peut être illustrée par la variation qu'éprouve le premier potentiel d'ionisation des atomes des éléments de la deuxième et de la troisième période (tableau 5).

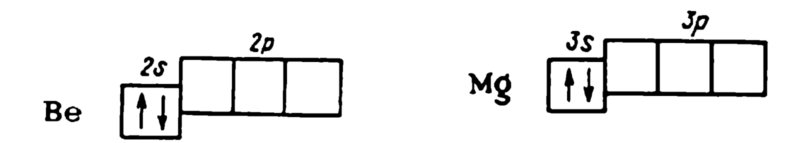
*Tableau 5*

**Valeurs du premier potentiel d'ionisation (en V) des atomes des éléments des deuxième et troisième périodes**

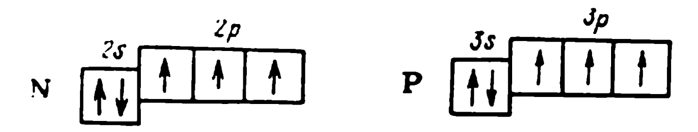
| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Deuxième période | Elément | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| | Potentiel d'ionisation, V | 5,39 | 9,32 | 8,30 | 11,26 | 14,53 | 13,61 | 17,42 | 21,56 |
| Troisième période | Elément | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| | Potentiel d'ionisation, V | 5,14 | 7,64 | 5,98 | 8,15 | 10,48 | 10,36 | 13,01 | 15,75 |

Ces données montrent que la tendance générale de la croissance de l'énergie d'ionisation à l'intérieur d'une période est parfois perturbée. Ainsi les potentiels d'ionisation des atomes de béryllium et d'azote sont plus élevés que pour les atomes des éléments qui les

suivent (bore et oxygène); la même perturbation s'observe dans la troisième période lorsqu'on passe du magnésium à l'aluminium et du phosphore au soufre. On observe un accroissement du potentiel d'ionisation soit dans le cas d'atomes dont le sous-niveau énergétique externe est entièrement occupé par les électrons (béryllium et magnésium),




soit dans le cas d'atomes dont le sous-niveau externe est occupé exactement à moitié, de sorte que les orbitales correspondantes ne comportent qu'un seul électron (azote et phosphore):




Ces faits, ainsi que d'autres du même genre, sont utilisés en tant que preuve expérimentale de l'assertion citée au § 31 selon laquelle les configurations électroniques correspondant à l'occupation complète ou à l'occupation de la moitié des sous-niveaux énergétiques présentent une stabilité énergétique accrue.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, les atomes peuvent non seulement céder des électrons, mais également s'en associer en surnombre. L'énergie libérée lorsqu'un atome libre capte un électron supplémentaire est appelée *affinité de l'atome pour l'électron*. L'affinité électronique s'exprime généralement en électrons-volts, tout comme l'énergie d'ionisation. L'affinité électronique de l'atome d'hydrogène est égale à 0,75 eV, celle de l'atome d'oxygène à 1,47 eV et celle de l'atome de fluor à 3,52 eV.

L'affinité électronique des atomes d'éléments métalliques est en général proche de zéro ou négative; il en découle que pour les atomes de la plupart de métaux la capture des électrons est énergétiquement désavantageuse. L'affinité électronique des atomes d'éléments non métalliques est toujours positive et d'autant plus grande que l'élément considéré est plus proche du gaz rare dans le tableau périodique; c'est une preuve du renforcement des propriétés non métalliques lorsqu'on progresse vers la fin d'une période.

**34. Structure des noyaux atomiques. Les isotopes.** Selon les conceptions actuelles, les noyaux atomiques sont constitués de protons et de neutrons. Le *proton* (du mot grec « protos » — premier) est une particule élémentaire de masse égale à 1,00728 u.a.m. et portant

une charge positive égale en valeur absolue à la charge de l'électron. Le *neutron* est lui aussi une particule élémentaire, mais ne porte pas de charge électrique; sa masse est égale à 1,00867 u.m.a. On dénote généralement le proton par le symbole $p$ et le neutron par le symbole $n$.

La somme des nombres de protons et de neutrons renfermés dans un noyau atomique est appelée *nombre de masse* de l'atome (ou du noyau). Etant donné qu'aussi bien le proton que le neutron ont des masses très voisines de l'unité de masse atomique, le nombre de masse de l'atome est approximativement égal à sa masse atomique. Le nombre de protons étant égal au nombre de charges positives, il est aussi égal au numéro atomique de l'élément. Par conséquent, le nombre de neutrons est égal à la différence entre le nombre de masse et le numéro atomique de l'élément.

Entre les particules entrant dans la composition du noyau s'exercent des forces de deux types différents: les forces électrostatiques de répulsion mutuelle des protons chargés positivement et les forces d'attraction agissant entre toutes les particules du noyau, qui sont désignées sous le nom de *forces nucléaires*. Lorsque la distance entre les particules augmente, les forces nucléaires décroissent beaucoup plus vite que les forces électrostatiques. Aussi ne se manifestent-elles qu'aux très courtes distances. Etant donné que dans le noyau atomique les particules se trouvent à des distances infimes les unes des autres, les forces nucléaires attractives prédominent sur les forces de répulsion s'exerçant entre des charges de même signe et assurent la stabilité du noyau.

N'importe quelle combinaison de protons et de neutrons ne saurait être stable. Les noyaux des atomes des éléments légers sont stables lorsque le nombre de neutrons est approximativement égal au nombre de protons. A mesure que la charge du noyau augmente, le nombre relatif de neutrons nécessaires pour assurer la stabilité du noyau augmente, et dans les dernières rangées du tableau périodique il devient notablement plus grand que le nombre de protons. Ainsi dans le noyau atomique du bismuth (masse atomique 209) on trouve déjà pour 83 protons 126 neutrons; les noyaux atomiques des éléments lourds sont généralement instables.

La masse d'un noyau atomique n'est qu'approximativement égale à la somme des masses des neutrons et des protons constituant le noyau. Si, prenant les valeurs exactes des masses du neutron et du proton, on calculait quelles devraient être les masses des différents noyaux atomiques, on constaterait l'existence d'une certaine divergence entre les valeurs calculées et expérimentales.

Calculons, par exemple, la masse du noyau atomique de l'hélium qui comporte deux protons et deux neutrons. La somme des masses des protons et des neutrons est

$$2 \cdot 1,00728 + 2 \cdot 1,00867 = 4,03190$$

tandis qu'en réalité la masse du noyau d'hélium est égale à 4,0026, soit de 0,03 u.m.a. plus petite que la valeur calculée.

On arrive à des résultats analogues lorsqu'on calcule les masses d'autres noyaux atomiques. Il apparaît que la masse du noyau est toujours plus petite que la somme des masses de ses constituants, protons et neutrons, pris séparément les uns des autres. Ce phénomène porte le nom de *défaut de masse*.

Voyons comment on explique la diminution de masse accompagnant la formation des noyaux atomiques. Nous avons signalé au § 3 que la théorie de la relativité établit une relation entre la masse et l'énergie, connue sous le nom d'équation d'Einstein $E = mc^2$. Il s'ensuit de cette équation que chaque variation de masse doit s'accompagner d'une variation d'énergie. Si lors de la formation des noyaux atomiques il se produit une diminution notable de la masse, cela signifie que simultanément une énorme quantité d'énergie doit être libérée.

Lors de la formation d'un noyau de l'atome d'hélium le défaut de masse est égal à 0,03 u.m.a. et lors de la formation d'une mole d'atomes d'hélium il est égal à 0,03 g $= 3 \cdot 10^{-5}$ kg. D'après l'équation d'Einstein ce défaut de masse équivaut à la libération d'une énergie égale à $3 \cdot 10^{-5} (3 \cdot 10^8)^2 = 2{,}7 \cdot 10^{12}$ J. Pour se faire une idée de cette formidable quantité d'énergie, il suffit de noter qu'elle est de l'ordre de l'énergie produite pendant une heure par une centrale électrique d'une puissance égale à la centrale de Dniepr.

L'énergie libérée lors de la formation d'un noyau donné à partir de neutrons et de protons est appelée *énergie de liaison nucléaire*; la valeur de cette énergie caractérise la stabilité du noyau; plus l'énergie libérée est grande, plus le noyau est stable.

Les noyaux de tous les atomes d'un élément donné portent la même charge électrique et renferment donc le même nombre de protons. Mais le nombre de neutrons contenus dans les noyaux atomiques peut être différent. Les atomes ayant même charge du noyau (ayant par conséquent les mêmes propriétés chimiques) mais renfermant des nombres différents de neutrons (ayant donc des nombres de masse différents) sont appelés des *isotopes* *. Ainsi le chlore naturel est formé de deux isotopes de nombres de masse 35 et 37; le magnésium est formé de trois isotopes de nombres de masse 24, 25 et 26.

Pour dénoter les isotopes on utilise les symboles usuels des éléments en leur adjoignant en haut et à gauche du symbole un indice représentant le nombre de masse de l'isotope. Les isotopes du chlore sont dénotés ainsi $^{35}Cl$ et $^{37}Cl$, ceux du magnésium $^{24}Mg$, $^{25}Mg$, $^{26}Mg$, etc. En cas de besoin en bas et à gauche du symbole on fait figurer

* Des mots grecs « isos » — égal, et « topos » — place.

le numéro atomique (charge du noyau) de l'isotope, par exemple ${}^{35}_{17}Cl$, ${}^{24}_{12}Mg$, etc.

Actuellement on connaît la composition isotopique de tous les éléments chimiques naturels. En règle générale, tout élément est composé de plusieurs isotopes, et c'est pour cela que les masses atomiques de nombreux éléments ne sont pas représentées par des nombres entiers. Ainsi le chlore naturel est composé pour 75,53 % de l'isotope ${}^{35}Cl$ et pour 24,47 % de l'isotope ${}^{37}Cl$ ; la masse atomique moyenne du chlore naturel est égale à 35,453.

Nous avons mentionné ci-dessus que les propriétés chimiques des isotopes sont identiques. On doit entendre par là que même si les propriétés chimiques des isotopes sont quelque peu différentes, ces différences sont tellement faibles qu'on n'arrive pratiquement pas à les déceler. La seule exception à cette règle générale est fournie par les isotopes de l'hydrogène ${}^{1}H$ et ${}^{2}H$. Du fait de l'énorme différence relative de leurs masses atomiques (la masse de l'un est le double de celle de l'autre) les propriétés de ces isotopes sont notablement différentes. L'isotope de l'hydrogène de masse atomique deux est appelé habituellement *deutérium* et représenté par le symbole D. L'hydrogène ordinaire renferme près de 0,017 % de deutérium. On connaît également un isotope radioactif de l'hydrogène ${}^{3}H$, appelé *tritium* (période de désintégration — 12 ans environ), que l'on n'obtient que par voie artificielle ; on le représente par le symbole T.

La découverte des isotopes a imposé une révision de la notion d'élément. La Commission Internationale des poids atomiques décida donc en 1923 de considérer que tout élément chimique est défini par son numéro atomique et peut être constitué aussi bien par des atomes de même masse que par des atomes de masses différentes.

En conséquence *un élément chimique représente une espèce d'atomes définie par une valeur bien déterminée de la charge positive des noyaux.*

*Indicateurs isotopiques.* Dans l'étude du mécanisme des processus chimiques et biologiques on utilise largement les indicateurs isotopiques appelés encore les « atomes marqués ». Leur mise en œuvre est fondée sur ce que l'on peut suivre le passage d'un élément donné lors d'une transformation chimique en mesurant la concentration de l'un des isotopes dans l'un des corps participant aux réactions. Comme tous les isotopes d'un élément donné se comportent dans les réactions chimiques pratiquement de la même façon, la détermination de la variation de la teneur en un isotope donné des différents produits de la réaction permet de savoir où il s'est fixé.

Ainsi, pour l'étude du processus d'assimilation du gaz carbonique par les plantes, on utilise l'isotope lourd de l'oxygène ${}^{18}O$ (on utilise du gaz carbonique et de l'eau enrichis en ${}^{18}O$) ; on en a déduit que ce processus s'effectue selon les schémas suivants (la présence de l'isotope ${}^{18}O$ y est indiquée par un astérisque) :

$$6CO_2 + 12H_2\overset{*}{O} \rightarrow C_6H_{12}H_6 + 6H_2O + 6\overset{*}{O}_2$$

$$6C\overset{*}{O}_2 + 12H_2O \rightarrow C_6H_{12}\overset{*}{O}_6 + 6H_2\overset{*}{O} + 6O_2$$

Ce résultat montre que l'oxygène rejeté par les plantes dans l'atmosphère ambiante provient tout entier de l'eau et non du gaz carbonique.

**35. Les éléments radioactifs et leur désintégration.** Nous avons déjà esquissé le phénomène de la radioactivité au § 19. A l'aide de la notion d'isotope on arrive à donner une définition plus exacte de ce phénomène: *on appelle radioactivité la transmutation spontanée d'un isotope instable d'un élément chimique en un isotope d'un autre élément, avec émission de particules élémentaires ou de noyaux* (des particules $\alpha$ par exemple). La radioactivité des isotopes naturels des éléments est dite *radioactivité naturelle.*

Les vitesses des transmutations radioactives sont différentes suivant les isotopes radioactifs des éléments. La vitesse de transmutation est caractérisée par la *constante de désintégration radioactive* qui indique la proportion d'atomes de l'isotope radioactif qui se désintègre par seconde. Plus cette constante est grande, plus la vitesse de désintégration est grande.

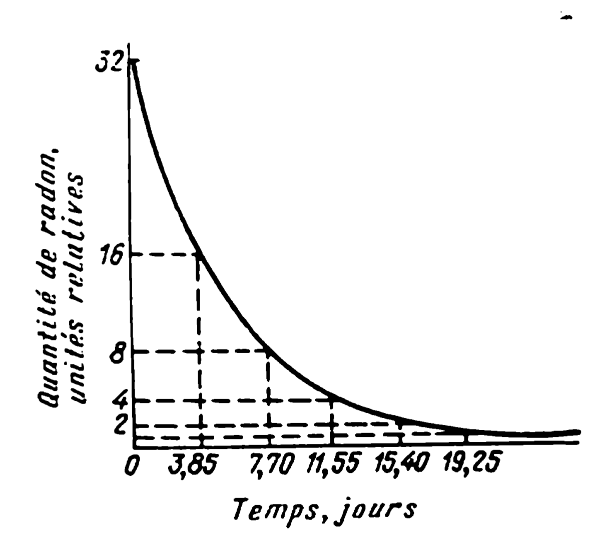



Fig. 25. Variation de la quantité de radon subsistant (non désintégré) en fonction du temps.

L'étude des processus de la désintégration radioactive a montré que le *nombre d'atomes de l'isotope radioactif se désintégrant par unité de temps est proportionnel au nombre total d'atomes de cet isotope subsistant à l'instant considéré.* Autrement dit, c'est toujours la même fraction du nombre total d'atomes existants qui est désintégrée. Par conséquent, si au bout d'un certain intervalle de temps la moitié de la quantité totale de l'isotope a subi une désintégration, par la suite, au bout du même intervalle de temps, c'est à nouveau la moitié du nombre restant d'atomes qui sera désintégrée; le nombre d'atomes désintégrés durant ce deuxième intervalle de temps sera donc deux fois plus petit que lors de l'intervalle de temps précédent, et ainsi de suite.

Par exemple, l'étude de la variation de quantité de radon a permis d'établir qu'au bout de 3,85 jours il ne subsiste que la moitié de la quantité initiale, au bout de 3,85 jours suivants il n'en reste que le quart, puis après ce même laps de temps il ne subsiste que $^1/_8$ de la quantité initiale, etc.

La variation en fonction du temps de la quantité de radon non désintégré est représentée sur la figure 25.

Le temps nécessaire pour qu'une quantité quelconque d'un élément radioactif diminue de moitié s'appelle *période de désintégration.* Elle caractérise la durée de vie moyenne des atomes de cet élément.

La période de désintégration varie suivant les éléments radioactifs d'une fraction de seconde à des milliards d'années. Ainsi, la période du radon est de 3,85 jours, celle du radium est de 1620 ans et celle de l'uranium de 4,5 milliards d'années.

On distingue plusieurs types de désintégration radioactive: la *désintégration* $\alpha$, la *désintégration* $\beta$, la *capture électronique* et la *fission spontanée*. Souvent ces différentes désintégrations s'accompagnent de l'émission de rayons $\gamma$ qui est un rayonnement électromagnétique dur (de courte longueur d'onde).

Dans une *désintégration* $\alpha$ le noyau de l'atome émet deux protons et deux neutrons liés dans un noyau d'hélium $^{4}_{2}He$; du fait de cette émission, la charge du noyau radioactif initial se trouve réduite de 2 unités et son nombre de masse de 4 unités. *Il se forme ainsi un atome d'un élément qui a rétrogradé de deux places par rapport à l'élément radioactif initial dans la classification périodique.*

L'éventualité d'une *désintégration* $\beta$ tient à ce que, selon les conceptions modernes, le proton et le neutron représentent deux états différents d'une seule et même particule élémentaire — le *nucléon* (du latin *nucleus* — noyau). Dans certaines conditions (lorsque l'excès de neutrons dans le noyau rend celui-ci instable) le neutron peut se transformer en proton en donnant naissance à un électron. Ce processus peut être représenté par le schéma suivant:

$$\textit{neutron} \rightarrow \textit{proton} + \textit{électron}^{*} \quad \text{ou} \quad n \rightarrow p + e^{-}$$

Ainsi dans la désintégration $\beta$ l'un des neutrons du noyau atomique se transforme en proton; l'électron qui se forme alors est éjecté du noyau dont la charge positive augmente ainsi d'une unité.

Il est également possible qu'un proton se transforme en neutron conformément au schéma:

$$\textit{proton} \rightarrow \textit{neutron} + \textit{positon} \quad \text{ou} \quad p \rightarrow n + e^{+}$$

Le *positon* représenté par le symbole $e^{+}$ est une particule élémentaire dont la masse est égale à celle de l'électron, mais qui porte une charge positive égale en valeur absolue à celle de l'électron.

Le processus de transformation d'un proton en un neutron et un positon peut se produire dans tous les cas où l'instabilité du noyau tient à un excédent de protons. L'un des protons du noyau se transforme alors en neutron et le positon produit est éjecté du noyau dont la charge diminue d'une unité. Ce type de désintégration radio-

---

* Les transformations mutuelles des protons en neutrons et des neutrons en protons peuvent donner naissance à d'autres particules élémentaires (*neutrino* et *antineutrino*). Comme la masse de repos et la charge électrique de ces particules sont nulles, leur participation aux transformations radioactives n'est pas reflétée dans nos schémas.

active est appelé désintégration β *à positon* (ou désintégration $\beta^+$) pour la distinguer de la désintégration β *électronique* (désintégration $\beta^-$). Cette transformation radioactive s'observe avec certains isotopes radioactifs artificiels.

La variation de la charge du noyau résultant d'une désintégration β est telle que *l'élément formé se trouve déplacé d'une place dans le tableau périodique ; il avance d'une place dans le cas d'une désintégration $\beta^-$ et rétrograde d'une place dans le cas d'une désintégration $\beta^+$.*

On observe une diminution d'une unité de la charge du noyau, le nombre de masse de l'atome restant inchangé, non seulement dans le cas d'une désintégration $\beta^+$, mais aussi dans le cas d'une capture électronique, processus où un des électrons de l'enveloppe électronique de l'atome est capté par le noyau. L'interaction de cet électron avec l'un des protons du noyau conduit à la formation d'un neutron:

$$e^- + p \rightarrow n$$

Le plus souvent l'électron provient de la couche $K$ la plus proche du noyau (capture $K$), bien que parfois il provient des couches $L$ ou $M$.

On entend par *fission spontanée* une fission spontanée des noyaux d'éléments lourds en deux (parfois en trois ou quatre) noyaux d'éléments placés au milieu de la classification périodique. Un grand nombre de variantes d'une telle fission sont possibles, aussi n'existe-t-il pas de règle générale pour déterminer la position des éléments formés; le plus souvent la fission du noyau initial produit un fragment lourd et un fragment léger, auxquels correspondent respectivement 60 % et 40 % de la masse et de la charge du noyau initial. La teneur relative des neutrons dans les noyaux d'isotopes des éléments lourds est plus grande que dans les noyaux des isotopes stables d'éléments placés vers le milieu du tableau périodique. Aussi lors d'une fission spontanée, le noyau éjecte 2 à 4 neutrons; les noyaux nouvellement formés contiennent néanmoins un excédent de neutrons; ils sont donc instables et subissent une succession de désintégrations $\beta^-$.

Les éléments placés dans le tableau après le bismuth n'ont pas d'isotopes stables et, subissant des désintégrations radioactives, ils se transforment en d'autres éléments. Au cas où l'élément formé est lui-même radioactif, il se désintègre à son tour pour former un troisième élément, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'apparaisse un isotope stable. La filiation d'éléments ainsi formés constitue ce que l'on appelle une *série radioactive*. A titre d'exemple, considérons la *série de l'uranium* qui, issue de l'isotope $^{238}U$, principal constituant de l'uranium naturel, est formée par les produits des désintégrations successives indiquées par les schémas ci-dessous; on y indique pour chaque transformation le type de désintégration et la période de

désintégration:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[4,5\cdot 10^{9}\ \text{ans}]{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow[24\ \text{jours}]{\beta^-} {}^{234}_{91}Pa \xrightarrow[1,2\ \text{mn}]{\beta^-}$$

$$^{234}_{92}U \xrightarrow[2,5\cdot 10^{5}\ \text{ans}]{\alpha} {}^{230}_{90}Th \xrightarrow[8\cdot 10^{4}\ \text{ans}]{\alpha} {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow[1620\ \text{ans}]{\alpha}$$

$$^{222}_{86}Rn \xrightarrow[3,85\ \text{jours}]{\alpha} {}^{218}_{84}Po \xrightarrow[3,05\ \text{mn}]{\alpha} {}^{214}_{82}Pb \xrightarrow[27\ \text{mn}]{\beta^-}$$

$$^{214}_{83}Bi \xrightarrow[20\ \text{mn}]{\beta^-} {}^{214}_{84}Po \xrightarrow[1,6\cdot 10^{-4}\ \text{s}]{\alpha} {}^{210}_{82}Pb \xrightarrow[19\ \text{ans}]{\beta^-}$$

$$^{210}_{83}Bi \xrightarrow[5\ \text{jours}]{\beta^-} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[138\ \text{jours}]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb\ \text{(stable)}$$

Le produit final est un isotope de plomb stable.

Dans les désintégrations $\beta$ le nombre de masse de l'isotope ne varie pas, tandis que dans les désintégrations $\alpha$ il diminue de 4. Aussi peut-on envisager l'existence de quatre séries radioactives: la première comprend une filiation d'isotopes dont les nombres de masse sont donnés par la formule générale $4n$ ($n$ est un nombre entier); les isotopes de la seconde série répondent à la formule générale du nombre de masse $4n + 1$, ceux de la troisième série à la formule $4n + 2$ (c'est la série de l'uranium) et la quatrième série d'isotopes répond à la formule du nombre de masse $4n + 3$. En plus de la série de l'uranium, on connaît en effet deux autres séries radioactives naturelles: la série du thorium, qui commence à l'isotope $^{232}Th$ et dont la formule générale du nombre de masse est $4n$, et la série de l'actinium qui commence à l'isotope $^{235}U$ (« actinouranium ») et dont la formule du nombre de masse est $4n + 3$. Ces séries ont pour termes finals des isotopes stables de plomb ($^{208}Pb$ et $^{207}Pb$). La quatrième série radioactive commence à l'isotope de l'élément artificiel, le neptunium $^{237}_{93}Np$, dont la formule du nombre de masse est $4n + 1$; le terme ultime est l'isotope stable $^{209}Bi$ du bismuth.

En mesurant la quantité de plomb provenant de la désintégration des éléments radioactifs contenus dans des minerais, on arrive à déterminer l'âge des roches. Connaissant les vitesses de désintégration de $^{238}U$, $^{232}Th$ et $^{235}U$, la détermination de leurs teneurs ainsi que de la composition isotopique et de la teneur du plomb dans un minerai, on calcule son âge, c'est-à-dire le temps qui s'est écoulé depuis sa formation (*méthode de datation par le plomb*). Dans le cas de minerais à assemblage cristallin compact, susceptibles d'occlure les gaz, l'âge du minerai radioactif se laisse déterminer par mesure de l'hélium qui s'y est accumulé du fait des transformations radioactives (*méthode de l'hélium*). Pour déterminer l'âge des formations récentes (inférieur à 70 000 ans) on utilise le *procédé du radiocarbone*, fondé sur la désintégration radioactive de l'isotope $^{14}C$ (période de désintégration de 5600 ans environ). Cet isotope qui se forme dans l'atmosphère sous l'action du rayonnement cosmique est assimilé par les organismes vivants, et après leur destruction sa teneur décroît selon la loi de désintégration radioactive. L'âge des résidus organiques (organismes fossiles, tourbes, sédiments carboniques) peut être évalué en comparant la radioactivité du carbone qu'ils renferment avec celle du carbone atmosphérique.

**36. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires.** C'est en 1934 que Irène Curie et Frédéric Joliot découvrirent que plusieurs éléments légers (bore, magnésium, aluminium) exposés au bombardement des particules $\alpha$ émettaient des positons. Ils montrèrent également que si on enlevait la source de particules $\alpha$, l'émission de positons cessait non pas instantanément, mais durait encore quelque temps. Cela ne pouvait signifier que lors du bombardement par les particules $\alpha$ il se formait des atomes radioactifs ayant une certaine durée de vie et qui émettaient non pas des particules $\alpha$ ou des électrons, mais des positons. C'est ainsi que fut découverte la *radioactivité artificielle.*

Irène Curie et Frédéric Joliot expliquèrent le phénomène observé en admettant que les noyaux bombardés par des particules $\alpha$ se transformaient en de nouveaux noyaux instables, qui se désintégraient ensuite avec émission de positons. Ainsi, par exemple, avec l'aluminium le processus comporte deux étapes successives:

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{30}_{15}P + n$$

où $^{30}_{15}P$ est un isotope artificiel du phosphore — le phosphore radioactif. Cet isotope étant instable (période de désintégration de 3 mn 15 s), il se désintègre avec formation d'un noyau stable:

$$^{30}_{15}P \rightarrow ^{30}_{14}Si + e^{+}$$

Des processus analogues s'observaient en bombardant avec des particules $\alpha$ des noyaux de bore et de magnésium; avec le bore on obtient du radioazote $^{13}_{7}N$ de période 14 mn et avec le magnésium du radiosilicium $^{27}_{14}Si$ de période 3 mn 30 s.

Ces résultats ont ouvert la voie à un vaste champ de recherches.

Actuellement on connaît plusieurs centaines d'isotopes radioactifs artificiels des éléments chimiques les plus divers. La section de la chimie consacrée à l'étude des éléments radioactifs et de leur comportement est désignée sous le nom de *radiochimie* *.

La production de l'isotope $^{30}_{15}P$ par le bombardement des atomes d'aluminium par les particules $\alpha$ est un exemple de *réaction nucléaire.* On entend par réactions nucléaires les interactions entre les noyaux et les particules élémentaires (neutrons $n$, protons $p$, photons $\gamma$) ou d'autres noyaux (particules $\alpha$ ou deutérons $^{2}_{1}H$). La première réaction nucléaire artificielle fut réalisée en 1919 par E. Rutherford qui, soumettant les atomes d'azote à un flux de particules $\alpha$, réalisa le processus suivant:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{17}_{8}O + p$$

* Il convient de distinguer la radiochimie et la *chimie radiative*, cette dernière étant consacrée à l'étude des processus chimiques activés par des radiations ionisantes.

Ce fut la première preuve expérimentale de la possibilité d'une transmutation artificielle des éléments.

Pour que la particule incidente puisse pénétrer dans l'atome-cible et y provoquer une réaction nucléaire, elle doit posséder une grande énergie. On a élaboré et construit de puissants équipements (cyclotrons, synchrophasotrons et autres types d'accélérateurs de particules) permettant de conférer aux particules chargées de très grandes énergies. Pour provoquer des réactions nucléaires on utilise également des flux de neutrons formés lors du fonctionnement des piles atomiques. La mise en œuvre de ces puissants moyens d'action sur les atomes a permis de réaliser un grand nombre de transmutations nucléaires.

C'est ainsi qu'en 1937 on avait obtenu un élément inconnu jusqu'alors portant le numéro d'ordre 43 qui vint se placer dans la case vacante du tableau périodique et qui fut baptisé *technétium* (Tc). Il fut obtenu en bombardant le molybdène par des deutérons:

$$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + ^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{99}_{43}\mathrm{Tc} + n$$

C'est la synthèse d'*éléments transuraniens* placés à la suite de l'uranium dans le tableau périodique qui suscita le plus d'intérêt. Le premier des éléments transuraniens a été obtenu en 1940 par action de neutrons sur l'isotope d'uranium $^{238}U$. Lorsque les noyaux de cet isotope absorbent des neutrons, il se forme l'isotope $^{239}U$ à radioactivité β, de période 23 mn. Cet isotope se transforme par émission de particules β en un nouvel élément de numéro 93. Par analogie avec la planète Neptune qui dans le système solaire vient après la planète Uranus, cet élément a été dénommé *neptunium* (Np).

La formation du neptunium peut être représentée par les schémas:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + n \rightarrow ^{239}_{92}\mathrm{U}$$

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \rightarrow ^{239}_{93}\mathrm{Np} + e^-$$

On constata que $^{239}Np$ était lui aussi radioactif. Par désintégration β il se transforme en un élément portant le numéro 94 et qui a été dénommé *plutonium* (Pu):

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \rightarrow ^{239}_{94}\mathrm{Pu} + e^-$$

Par conséquent, par irradiation de l'uranium par des neutrons, on a obtenu deux éléments transuraniens — le neptunium et le plutonium.

Dans les années qui suivirent c'est surtout grâce aux travaux d'un groupe de chercheurs américains dirigé par Seaborg que furent élaborés les isotopes d'éléments transuraniens de numéros 95 à 103; le *mendélévium* (Md), portant le numéro 101, a été produit en 1955 en bombardant l'*einsteinium* (Es) par des particules α:

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{256}_{101}\mathrm{Md} + n$$

En 1964, un groupe de chercheurs soviétiques dirigé par G. N. Flerov, en bombardant l'isotope de plutonium $^{242}_{94}Pu$ par les noyaux de néon $^{22}_{10}Ne$, a produit l'isotope de l'élément 104, qui reçut le nom de *kurtchatovium* (Ku):

$$^{242}_{94}Pu + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{260}_{104}Ku + 4n$$

En 1970, au laboratoire de Flerov, on a obtenu l'élément numéro 105. Les recherches portant sur la production d'éléments encore plus lourds se poursuivent actuellement.

L'étude des réactions nucléaires a ouvert la voie à l'utilisation de l'énergie nucléaire. Il s'avéra que la plus grande énergie de liaison des nucléons (par nucléon) dans le noyau correspond aux éléments placés vers le milieu de la classification périodique. Cela signifie qu'aussi bien les réactions de fission des noyaux d'éléments lourds en noyaux plus légers que les réactions de fusion des noyaux d'éléments légers en noyaux plus lourds (*synthèse thermonucléaire*) doivent s'accompagner d'une importante libération d'énergie.

La première réaction nucléaire utilisée pour la production d'énergie a été la réaction de fission des noyaux $^{235}U$ provoquée par des neutrons pénétrant dans les noyaux cibles. Il se forme alors deux fragments de masses comparables, plusieurs neutrons sont émis (neutrons dits *secondaires*) et une très grande énergie est libérée; chaque fois qu'un gramme de l'isotope $^{235}U$ est désintégré, il y a libération de l'énergie égale à $7{,}5 \cdot 10^7$ kJ, soit une énergie plus grande que celle dégagée par la combustion de 2 tonnes de charbon. Les neutrons secondaires peuvent être captés par d'autres noyaux $^{235}U$ qui à leur tour seront désintégrés. Ainsi le nombre d'actes de désintégration croît progressivement et donne lieu à une *réaction en chaîne* de fission des noyaux d'uranium.

Parmi les neutrons secondaires produits, il en est qui ne participent pas au développement de cette réaction en chaîne, s'échappant du morceau d'uranium sans avoir subi de collision avec un noyau d'isotope fissible. Aussi la réaction en chaîne qui a démarré dans un bloc d'uranium peut s'arrêter; pour qu'elle puisse se développer la masse d'uranium doit être supérieure à une masse dite *critique*. Lorsque la fission des noyaux d'uranium se produit en chaîne, elle peut aboutir à une explosion, c'est ce qui se passe dans la bombe atomique. Pour que cette réaction puisse être contrôlée, il faut maîtriser la vitesse de la réaction en contrôlant le nombre de neutrons participant à la réaction. On y arrive en introduisant dans la chambre de réaction des tiges renfermant des éléments dont les noyaux absorbent intensivement les neutrons (par exemple des atomes de cadmium).

Pour la production d'énergie nucléaire on utilise en dehors de $^{235}U$ le plutonium $^{239}Pu$ que l'on produit à partir de $^{238}U$ et l'isotope d'uranium $^{233}U$ que l'on obtient à partir de l'isotope de thorium

naturel $^{232}Th$ par la réaction

$$^{232}_{90}Th + n \rightarrow {}^{233}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{91}Pa \xrightarrow{\beta^{-1}} {}^{233}_{92}U$$

Les isotopes $^{239}Pu$ et $^{233}U$ se comportent comme $^{235}U$, en captant des neutrons ils subissent une fission.

Les réactions de fusion nucléaire peuvent elles aussi constituer une source d'énergie. La condensation des noyaux de deutérium et de tritium en hélium

$$^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + n$$

s'accompagne d'une libération de $35 \cdot 10^7$ kJ par gramme du mélange initial; on voit que cette énergie est cinq fois plus grande que celle libérée par la fission d'un gramme de $^{235}U$. La transformation des réserves de deutérium existant sur la terre (près de $4 \cdot 10^{13}$ t) en hélium pourrait constituer une source d'énergie pratiquement inépuisable. Cependant les réactions de fusion nucléaire (réactions thermonucléaires) exigent une température de plusieurs millions de degrés. Jusqu'à présent on n'a réussi à réaliser que des réactions thermonucléaires non contrôlées (bombe H). Actuellement dans plusieurs pays on poursuit des recherches à grande échelle pour maîtriser la fusion nucléaire.

CHAPITRE IV

# LIAISON CHIMIQUE ET STRUCTURE DES MOLÉCULES

Lorsque des atomes entrent en interaction, il peut s'établir entre eux des *liaisons chimiques* avec formation de systèmes stables à plusieurs atomes que sont les molécules, les ions moléculaires et les cristaux. Plus la liaison chimique est forte, plus il faut dépenser d'énergie pour la rompre, aussi l'*énergie de rupture des liaisons chimiques* sert-elle à caractériser leur solidité. L'énergie de rupture des liaisons chimiques est toujours positive, sinon les liaisons chimiques se romperaient spontanément avec libération d'énergie. Il en résulte que chaque fois qu'une liaison chimique s'établit, il y a libération de l'énergie aux dépens de l'énergie potentielle du système de noyaux et d'électrons en interaction *. De ce fait l'énergie potentielle de la particule qui apparaît (molécule, cristal) est toujours plus petite que celle des atomes libres qui lui ont donné naissance. Ainsi la *condition de formation d'une liaison chimique est la diminution de l'énergie potentielle du système d'atomes en interaction.*

La liaison chimique s'établit grâce à l'interaction des champs électriques créés par les électrons et les noyaux des atomes participant à la formation de la molécule ou du cristal. On a appris à connaître la nature de ces interactions en se fondant sur nos conceptions de la structure des atomes et de la dualité onde-corpuscule de l'électron.

L'idée que la liaison chimique est de nature électrique fut avancée en 1807 par le remarquable chimiste anglais H. Davy qui supposa que les molécules se forment grâce à l'attraction électrostatique entre atomes chargés les uns positivement, les autres négativement. Cette idée fut développée par le chimiste suédois Berzelius qui, en 1812-1818, élabora la *théorie électrochimique* de la liaison chimique. Selon cette théorie, tous les atomes présentent des pôles positifs et négatifs; chez certains atomes c'est le pôle positif qui prédomine (atomes « électropositifs »), chez les autres c'est le pôle négatif (atomes « électronégatifs »). Les atomes à prédominances contraires s'attirent mutuellement, par exemple les atomes électropositifs de calcium sont attirés par les atomes électronégatifs d'oxygène et forment ainsi la molécule d'oxyde de calcium CaO. Dans la molécule CaO les charges électriques des atomes ne sont pas entièrement compensées, de sorte que la molécule dispose d'une certaine charge positive lui permettant

* Nous entendons ici et plus bas par *système* l'ensemble des particules en interaction (atomes, noyaux atomiques, électrons).

d'attirer une autre molécule portant une charge négative non compensée (une molécule de $CO_2$ par exemple). Il se forme alors une molécule complexe $CaO \cdot CO_2$ (c'est-à-dire $CaCO_3$).

La théorie électrochimique qui arrivait à expliquer d'une manière satisfaisante certains phénomènes chimiques était en contradiction flagrante avec nombre de faits. Elle ne pouvait expliquer, par exemple, l'existence de molécules formées d'atomes de même espèce ($H_2$, $O_2$, $Cl_2$, etc.) portant, selon Berzelius, des charges de même signe. A mesure que la chimie se développait, le nombre de ces contradictions entre théorie et pratique ne faisait que croître, et la théorie de Berzelius perdit bientôt toute audience.

Malgré ses imperfections, la théorie de Davy — Berzelius avait un fond rationnel concernant l'origine électrique des forces assurant la formation de la liaison chimique.

Un important progrès dans les conceptions de la structure moléculaire fut réalisé par la *théorie de la structure chimique* élaborée en 1861 par le chimiste russe A. M. Boutlérov.

**37. Théorie de la structure chimique.** La théorie élaborée par Boutlérov était fondée sur les idées suivantes:

1. Dans les molécules les atomes sont liés entre eux dans un ordre défini. Tout changement de l'ordre des liaisons conduit à l'apparition d'une nouvelle substance douée de nouvelles propriétés.
2. Les atomes s'unissent entre eux conformément à leurs valences.
3. Les propriétés des substances dépendent non seulement de leur composition, mais aussi de leur « structure chimique », donc de l'ordre de liaison des atomes dans les molécules et de leurs influences mutuelles. Ce sont les atomes directement liés qui exercent la plus grande influence les uns sur les autres.

Il s'ensuit que, selon la théorie de Boutlérov, les propriétés des substances sont déterminées non seulement par leur composition qualitative et quantitative, mais encore par la structure interne de leurs molécules, l'ordre suivant lequel les atomes sont unis les uns aux autres dans la molécule. Cette structure interne des molécules avait été dénommée par Boutlérov « structure chimique ».

L'idée de Boutlérov que les atomes, se combinant dans un ordre déterminé conformément à leurs valences, exercent les uns sur les autres une influence telle que leurs « natures propres », leurs « contenus chimiques » s'en trouvent modifiés, présente le plus grand intérêt. C'est ainsi que les propriétés de l'atome d'hydrogène changent notablement suivant qu'il est lié à un atome de chlore (dans la molécule HCl), à un atome d'oxygène (dans la molécule $H_2O$) ou à un atome d'azote (dans la molécule $NH_3$). Dans le cas de HCl en solution aqueuse l'atome d'hydrogène se scinde assez aisément de la molécule HCl pour former l'ion $H^+$, ce qui détermine les propriétés acides du gaz chlorhydrique. Il est beaucoup plus difficile d'extraire l'ion hydrogène d'une molécule d'eau, ce qui fait que les propriétés acides sont peu prononcées pour l'eau. Enfin, dans le cas de la molécule d'ammoniac, la libération de l'ion hydrogène

n'est pas du tout caractéristique puisque l'ammoniac se comporte comme une base. C'est surtout dans les composés organiques que l'influence réciproque des atomes dans les molécules se manifeste sous des formes variées (voir § 162).

La théorie de Boutlérov permettait de se guider dans l'extrême variété de substances et de déterminer la structure des molécules d'après leurs propriétés chimiques; elle permettait également de prédéterminer les propriétés des substances dont on connaissait la structure moléculaire et de choisir les voies de synthèse de divers composés.

La théorie de la structure chimique suggère que la structure des molécules pourrait être représentée par des formules développées qui explicitent l'ordre dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres; chaque trait de valence servant à marquer les liaisons représente dans ces formules développées une unité de valence. Par exemple les structures des molécules de l'acide chlorhydrique (HCl), de l'acide hypochloreux (HClO) et de l'acide chlorique ($HClO_3$) s'expriment par les formules développées suivantes:

```
                                         O
                                        //
H—Cl           H—O—Cl           H—O—Cl
                                        \\
                                         O
```

ac. chlorhydrique ac. hypochloreux ac. chlorique

L'examen de ces formules développées montre tout d'abord que ce n'est que dans la molécule HCl que l'atome d'hydrogène est directement lié à l'atome de chlore, tandis que dans les molécules HClO et $HClO_3$, l'hydrogène est lié non pas à un atome de chlore, mais à des atomes d'oxygène. En outre la formule développée de l'acide chlorique témoigne de la non-équivalence des atomes d'oxygène; deux de ces atomes sont liés à l'atome de chlore par des liaisons de valence et le troisième est lié, d'une part, à l'atome de chlore et, d'autre part, à l'atome d'hydrogène.

L'existence des formules développées permet, par exemple, de comprendre la cause de certaines différences entre les propriétés des acides orthophosphorique ($H_3PO_4$), phosphoreux ($H_3PO_3$) et hypophosphoreux ($H_3PO_2$). Les molécules de ces trois acides renferment chacune trois atomes d'hydrogène. Leurs formules développées s'écrivent

```
H—O              H—O     H              H
    \                \   /               |
H—O—P                  P           H—O—P=O
    /                /   \\              |
H—O              H—O     O              H
```

ac. orthophosphorique ac. phosphoreux ac. hypophosphoreux

On voit que dans la molécule de l'acide orthophosphorique chaque atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène. Comme chacun de ces atomes d'hydrogène peut être remplacé par un atome métalli-

que, cet acide est tribasique. Dans la molécule de l'acide phosphoreux deux atomes d'hydrogène seulement sont directement liés à des atomes d'oxygène et sont susceptibles d'être remplacés par des atomes métalliques, aussi cet acide est-il dibasique. Enfin dans la molécule de l'acide hypophosphoreux on ne trouve qu'un seul atome d'hydrogène qui soit lié à un atome d'oxygène, et cet acide est monobasique.

La représentation de la structure chimique des molécules à l'aide des formules développées est indispensable pour l'étude des corps organiques (cf. § 163).

Cependant les formules développées ne reflètent que l'ordre dans lequel sont unis les atomes et ne peuvent représenter la position exacte des atomes dans l'espace. On ne peut employer les formules développées que pour les substances constituées de molécules; or, nombre de substances sont formées d'atomes et non de molécules (par exemple, le carbure de silicium SiC) ou présentent une structure ionique (le chlorure de sodium NaCl, par exemple). La structure de telles substances est déterminée par le type de leur *réseau cristallin*, question que nous étudierons au chapitre V.

La théorie de la structure chimique a permis d'expliquer le phénomène d'*isomérie*, qui consiste en ce qu'il existe des composés ayant même composition qualitative et quantitative, mais présentant des propriétés différentes. Ces composés sont dits *isomères*.

Nous étudierons en détail le phénomène d'isomérie lorsque nous examinerons les composés organiques où il est le plus fréquent (cf. § 162). Mais on notera que l'isomérie se rencontre également parmi les composés minéraux. Ainsi, en 1824, Liebig démontra que les sels d'argent de l'acide fulminique AgONC et de l'acide cyanique AgNCO ont même composition, mais des propriétés fort différentes. Nous donnerons des exemples d'isomérie à l'occasion de l'étude des complexes (cf. § 205).

Lorsque Boutlérov élaborait sa théorie de la structure chimique, il ne se fixait nullement la tâche d'éclaircir la nature des liaisons chimiques, estimant que la chimie n'était pas encore en mesure de s'attaquer à ce problème. En effet, la création d'une théorie des liaisons chimiques exigeait que soit connue la structure des atomes. En 1916, lorsque les traits essentiels de la structure atomique furent connus, le chimiste américain Lewis émit l'hypothèse que la liaison chimique résultait de la formation d'une paire d'électrons appartenant en commun aux deux atomes; cette hypothèse constitua la base de l'actuelle théorie des *liaisons covalentes*. Egalement en 1916, l'Allemand Kossel supposa que lors de l'interaction de deux atomes, l'un cède et l'autre capte des électrons. Le premier atome se transforme alors en un ion positif et le second en un ion négatif. L'attraction électrostatique s'exerçant entre ces deux ions conduit à la formation d'un édifice stable. Le développement ultérieur des idées de Kossel conduisit à la création de la théorie des *liaisons ioniques*.

8—0984

**38. Liaisons covalentes. Méthode des liaisons de valence.** Nous savons déjà qu'un édifice moléculaire stable ne peut apparaître que si l'énergie potentielle du système des particules interagissantes diminue du fait de la formation de la molécule. Pour décrire adéquatement les états des électrons dans la molécule on devrait écrire l'équation de Schrödinger pour le système d'électrons et de noyaux atomiques en cause et trouver une solution correspondant au minimum d'énergie du système. Nous avons cependant indiqué au § 30 que l'on n'arrive pas à trouver de solution exacte pour les systèmes à plusieurs électrons. Ainsi on n'arrive à obtenir une description quantomécanique des structures moléculaires qu'en ayant recours à des solutions approchées, comme dans le cas d'atomes à plusieurs électrons.

Le premier calcul approché de l'équation de Schrödinger pour une molécule d'hydrogène a été effectué en 1927 par W. Heitler et F. London. Ils commencèrent par considérer un système de deux atomes d'hydrogène se trouvant à grande distance l'un de l'autre. Dans ce cas il est possible de tenir compte seulement de l'interaction de chaque électron avec son « propre » noyau et de négliger toutes les autres interactions (répulsion mutuelle des noyaux, attraction de chaque électron par le noyau « étranger », interaction entre électrons). Dans ces conditions on arrive à établir la variation de la fonction d'onde du système considéré en fonction des coordonnées et à trouver ainsi la densité du nuage électronique commun en tout point de l'espace. (Rappelons que la densité du nuage électronique est proportionnelle au carré de la fonction d'onde, § 25.)

Heitler et London supposèrent ensuite que la dépendance entre la fonction d'onde et les coordonnées ainsi trouvée restait valable lorsqu'on rapprochait les atomes d'hydrogène. Il fallait cependant tenir compte des interactions que l'on pouvait négliger tant que les atomes se trouvaient à grande distance l'un de l'autre (interactions entre noyaux, entre électrons, etc.). Ces interactions supplémentaires sont considérées comme des termes de correction (des « perturbations ») qu'il faut ajouter à l'état initial des électrons dans les atomes d'hydrogène libres.

Procédant ainsi, Heitler et London réussirent à obtenir des équations permettant de calculer la variation de l'énergie potentielle $E$ du système de deux atomes d'hydrogène en fonction de la distance $r$ entre les noyaux de ces atomes. Il apparut que les résultats du calcul étaient différents suivant que les spins des deux électrons étaient parallèles ou antiparallèles. Lorsqu'ils étaient parallèles (fig. 26, courbe *a*), le rapprochement des atomes s'accompagnait d'une croissance continue de l'énergie du système. Pour rapprocher les atomes, il fallait consentir à une importante dépense d'énergie; le processus étant énergétiquement défavorable, une liaison chimique entre les deux atomes ne pouvait s'établir. Lorsque les spins sont

antiparallèles (fig. 26, courbe *b*) et que les atomes se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à une distance $r_0$, l'énergie du système diminue. A une distance $r = r_0$ l'énergie potentielle du système atteint sa valeur minimale, ce qui correspond à l'état le plus stable du système; si on diminue encore la distance entre les atomes, l'énergie du système augmente. Or cela signifie que dans le cas où les électrons

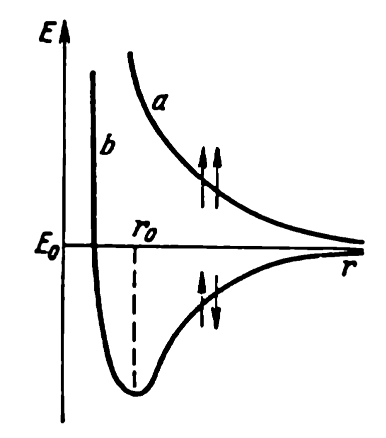



Fig. 26. Energie d'un système de deux atomes d'hydrogène:

*a* — cas où les spins électroniques sont parallèles; *b* — cas où les spins électroniques sont antiparallèles; $E_0$ — l'énergie d'un système de deux atomes d'hydrogène qui n'interagissent pas; $r_0$ — distance entre les noyaux dans la molécule d'hydrogène.

des atomes ont des spins antiparallèles, il se forme une molécule $H_2$ qui est un système stable de deux atomes d'hydrogène se trouvant à une distance déterminée l'un de l'autre.

L'établissement d'une liaison chimique entre les atomes d'hydrogène résulte d'une interpénétration (recouvrement) des nuages électroniques lorsque les atomes se trouvent à petite distance l'un de l'autre (fig. 27). Par suite de ce recouvrement la densité de la charge électrique négative dans la région comprise entre les noyaux se trouve accrue. Les noyaux atomiques porteurs d'une charge positive sont attirés vers la région de recouvrement des nuages électroniques. Cet effet d'attraction étant plus grand que la répulsion s'exerçant entre les charges électroniques, la molécule formée est stable.

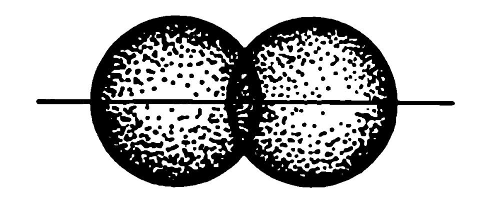


Fig. 27. Schéma montrant le recouvrement des nuages électroniques dans la molécule d'hydrogène.

Les valeurs calculées par Heitler et London (ainsi qu'ultérieurement par d'autres chercheurs) de la distance entre les noyaux atomiques et de l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène sont peu différentes des valeurs expérimentales. Cela signifie que les approximations adoptées par Heitler et London pour résoudre l'équation de Schrödinger n'introduisent pas d'erreur notable et apparaissent donc acceptables. L'étude entreprise par Heitler et London a permis de conclure que dans la molécule d'hydrogène la liaison chimique est assurée par la mise en commun de deux électrons à spins

antiparallèles. Ce processus peut être représenté par le schéma suivant :

H ↑ → $H_2$
H ↓

Les lignes ondulées servent à indiquer que dans la molécule d'hydrogène chacun des électrons se trouve simultanément dans les cases quantiques des deux atomes, autrement dit, qu'ils se déplacent tous deux dans le champ de forces créé par les deux noyaux atomiques.

Cette liaison à deux électrons soumis à l'action de deux centres de forces est appelée *liaison covalente.*

Les conceptions de Heitler et London concernant le mécanisme d'établissement d'une liaison chimique dans la molécule d'hydrogène ont été étendues à des molécules plus compliquées. La théorie des liaisons chimiques qui a été élaborée sur cette base a reçu le nom de *méthode des liaisons de valence.* Cette méthode a fourni une interprétation théorique des principales propriétés de la liaison covalente et a permis de bien comprendre la structure d'un grand nombre de molécules. Bien que cette méthode ne soit pas d'une application générale et dans certains cas s'avère impuissante à décrire convenablement la structure et les propriétés de certaines molécules (voir § 45), elle joua un rôle important dans l'élaboration de la théorie quantomécanique des liaisons chimiques et n'a pas perdu sa valeur à ce jour.

La méthode des liaisons de valence se fonde sur les idées suivantes :

1. La liaison covalente est assurée par une paire d'électrons à spins antiparallèles, qui appartient en commun aux deux atomes.

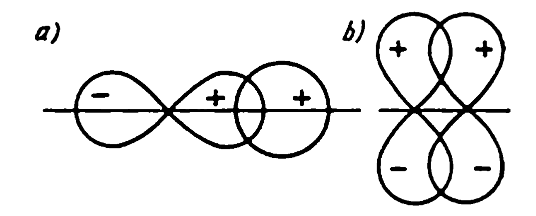
Les différentes combinaisons des liaisons par deux électrons soumis à l'action de deux centres de forces, qui reflètent la structure électronique des molécules, sont appelées *schémas de valence.*

2. La liaison covalente est d'autant plus solide que le recouvrement mutuel des nuages électroniques est plus important.

Dans les estimations du degré de recouvrement mutuel des nuages électroniques on doit tenir compte du signe des fonctions d'onde des électrons. Etant donné que les électrons présentent des propriétés ondulatoires, l'interaction de deux électrons conduit à la formation d'une « onde électronique » commune. Là où les amplitudes des ondes électroniques initiales étaient de même signe, leur addition donne naissance à une onde résultante dont l'amplitude a une valeur absolue plus grande que les amplitudes des composantes. Par contre, là où les amplitudes des ondes électroniques individuelles sont de signes contraires, l'addition de ces ondes donne une onde résultante dont l'amplitude a une valeur absolue plus petite et il se produit une sorte d'« extinction » mutuelle des ondes initiales. Nous avons indiqué au § 25 que l'amplitude d'une onde électronique

est représentée par la fonction d'onde $\psi$. Par suite dans les régions de l'espace où les fonctions d'onde des électrons en interaction sont de même signe, la valeur absolue de la fonction d'onde du nuage électronique résultant sera plus grande que celle de la fonction d'onde pour des atomes isolés. La valeur $\psi^2$ y sera elle aussi plus grande, ce qui implique que la densité du nuage électronique y est plus grande. Il se produit un *recouvrement positif* des nuages électroniques qui a pour résultat l'attraction mutuelle des noyaux atomiques. Dans les régions de l'espace où les fonctions d'onde des électrons en interaction sont de signes contraires, la valeur absolue de la fonction d'onde résultante sera plus petite que celle des atomes isolés. La valeur de $\psi^2$ et par suite la densité du nuage électronique deviennent alors plus petites. On dit que le *recouvrement* est *négatif*, à quoi correspond une répulsion mutuelle des noyaux atomiques.

Plusieurs cas de recouvrement mutuel des nuages électroniques avec indication des signes des fonctions d'onde correspondantes sont représentés sur la figure 28.



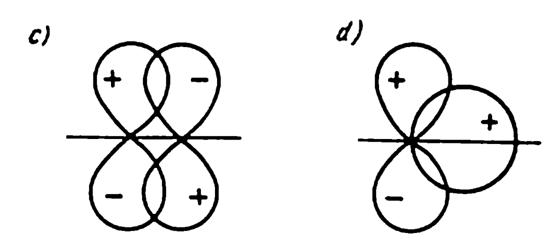




Fig. 28. Schémas illustrant différents cas de recouvrement mutuel des nuages électroniques:

*a* et *b* — recouvrements positifs; *c* — recouvrement négatif; *d* — recouvrement résultant d'effet nul.

Pour visualiser les schémas de valence on utilise généralement le procédé suivant. On représente les électrons de la couche périphérique par des points disposés autour du symbole chimique de l'atome. Les électrons mis en commun par deux atomes sont représentés par des points disposés entre leurs symboles chimiques. Une liaison double ou triple est représentée respectivement par deux ou trois paires de points communs. A l'aide de cette notation, la formation d'une molécule d'hydrogène peut être représentée comme suit:

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H : H$$

Ce schéma indique que lorsque deux atomes d'hydrogène s'unissent pour former une molécule, chacun des atomes acquiert une enveloppe électronique stable comportant deux électrons comme l'atome d'hélium.

Un schéma analogue permet de représenter la formation d'une molécule d'azote:

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \rightarrow :N:::N:$$

Lorsque deux atomes d'azote s'unissent pour former une molécule, trois paires d'électrons sont mises en commun (*liaison triple*); de ce fait la couche électronique externe de chaque atome se trouve com-

plétée jusqu'à la configuration stable de l'atome de néon à 8 électrons (octet).

La structure des molécules de certains corps composés, tels l'ammoniac, l'eau, le gaz carbonique et le méthane, peut être représentée par les schémas suivants:

```
  H              ..    ..       ..       H
H:N:    H:O:H    O: :C: :O    H:C:H
  ..      ..     ..      ..      ..
  H                              H
ammoniac   eau   gaz carbonique  méthane
```

Dans la molécule d'ammoniac chacun des trois atomes d'hydrogène est lié à l'atome d'azote par une paire d'électrons communs (l'un provenant de l'atome d'hydrogène, l'autre de l'atome d'azote). Ainsi l'atome d'azote acquiert une couche électronique externe à 8 électrons, et autour des noyaux d'hydrogène gravitent deux électrons constituant une enveloppe biélectronique stable. Dans les molécules de l'eau et du méthane les atomes d'hydrogène ont cette même configuration biélectronique. Dans la molécule de gaz carbonique où l'atome de carbone est lié à chacun des atomes d'oxygène par deux paires d'électrons (*liaison double*), tous les trois atomes possèdent leurs octets d'électrons périphériques.

Il ressort des schémas ci-dessus que chaque paire d'électrons assurant la liaison de deux atomes correspond à un trait de valence figurant dans les formules développées:

```
   H                               H
   |                               |
H—N     H—O—H     O=C=O     H—C—H
   |                               |
   H                               H
ammoniac   eau   gaz carbonique   méthane
```

Le nombre de paires électroniques liant l'atome d'un élément donné à d'autres atomes, ou ce qui revient au même, le nombre de liaisons covalentes que crée cet atome est appelé la *covalence* de l'élément dans le composé considéré. Ainsi la covalence de l'azote dans les molécules $N_2$ et $NH_3$ est égale à trois, la covalence de l'oxygène dans les molécules $H_2O$ et $CO_2$ est égale à deux et celle du carbone dans les molécules $CO_2$ et $CH_4$ est égale à quatre.

39. **Liaisons covalentes polaire et non polaire.** Dans le cas où la molécule est formée par des atomes d'un seul élément ($H_2$, $N_2$, $Cl_2$, etc.) les nuages électroniques produits par deux électrons communs et assurant la liaison covalente se répartissent de façon symétrique dans l'espace entourant les deux noyaux atomiques. On dit alors que la liaison covalente est *non polaire* ou *homéopolaire*. Mais si la molécule est formée d'atomes d'éléments différents, le nuage électronique résultant est décalé vers l'un des atomes, ce qui entraîne une asymé-

trie dans la répartition de la charge électronique. On dit alors que la liaison de covalence est *polaire* ou *hétéropolaire*.

L'aptitude des atomes d'un élément donné à attirer la paire électronique partagée est caractérisée par la valeur de l'*électronégativité relative*. Plus l'électronégativité d'un atome est grande, plus il attire fortement la paire électronique commune. Cela signifie que lorsqu'une liaison de covalence s'établit entre deux atomes d'espèces différentes, le nuage électronique commun se déplace vers l'atome le plus électronégatif; ce déplacement est d'autant plus grand que la différence d'électronégativités entre les deux atomes est importante. Nous donnerons dans le tableau 6 les valeurs de l'électronégativité de certains éléments par rapport à celle du fluor posée égale à 4 *.

*Tableau 6*

**Electronégativité relative des atomes**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H<br>2,1 | | | | | | |
| Li<br>0,98 | Be<br>1,5 | B<br>2,0 | C<br>2,5 | N<br>3,07 | O<br>3,50 | F<br>4,0 |
| Na<br>0,93 | Mg<br>1,2 | Al<br>1,6 | Si<br>1,8 | P<br>2,2 | S<br>2,6 | Cl<br>3,0 |
| K<br>0,91 | Ca<br>1,04 | Ga<br>1,8 | Ge<br>1,8 | As<br>2,1 | Se<br>2,5 | Br<br>2,8 |
| Rb<br>0,89 | Sr<br>0,99 | In<br>1,5 | Sn<br>1,8 | Sb<br>1,8 | Te<br>2,1 | I<br>2,6 |

On voit que l'électronégativité varie régulièrement suivant la position de l'élément dans la classification périodique. Au début de chaque période l'électronégativité est petite, ce sont des éléments typiquement métalliques, et croît lorsqu'on progresse vers la fin de la période où elle atteint sa plus grande valeur pour les éléments non métalliques. Dans chaque sous-groupe d'éléments l'électronégativité tend à décroître à mesure qu'augmente la charge du noyau. Ainsi, plus les propriétés métalliques d'un élément sont marquées, plus son électronégativité est petite; plus les propriétés non métalliques d'un élément sont accusées, plus son électronégativité est grande.

* L'électronégativité relative d'un atome n'est pas une quantité rigoureusement constante; elle dépend aussi bien de la valence que manifeste cet atome dans le composé considéré que de l'espèce des atomes auxquels il est uni. Aussi les valeurs numériques consignées dans le tableau 6 ne peuvent-elles servir qu'à l'estimation du sens du déplacement des électrons lors de la formation d'une molécule.

Le déplacement du nuage électronique résultant qui se produit lorsqu'une liaison covalente polaire s'établit entre des atomes implique que la densité moyenne de la charge électrique négative est plus grande auprès de l'atome le plus électronégatif, et plus petite auprès de l'atome le moins électronégatif. Par suite, le premier atome acquiert un excédent de charge négative et le second un excédent de charge positive; on désigne ces charges excédentaires sous le nom de *charges effectives* des atomes dans une molécule.

Ainsi dans la molécule de l'hydrogène chloré la paire électronique partagée est décalée vers l'atome du chlore qui est plus électronégatif que l'hydrogène; de ce fait l'atome de chlore acquiert une charge effective négative égale à 0,17 de la charge de l'électron; l'atome d'hydrogène acquiert une charge effective positive de même valeur absolue. La molécule HCl est donc une molécule polaire. On peut l'assimiler à un système de deux charges de signes contraires et de même valeur absolue, disposées à une distance déterminée l'une de l'autre; c'est ce que l'on appelle un *dipôle électrique*. Bien que la charge résultante d'un dipôle soit nulle, il produit un champ électrique dans l'espace environnant (fig. 29). L'intensité de ce champ est proportionnelle au *moment dipolaire* $\mu$ de la molécule qui est égal au produit de la valeur absolue de la charge électronique $q$ par la distance $l$ entre les centres des charges positive et négative de la molécule:

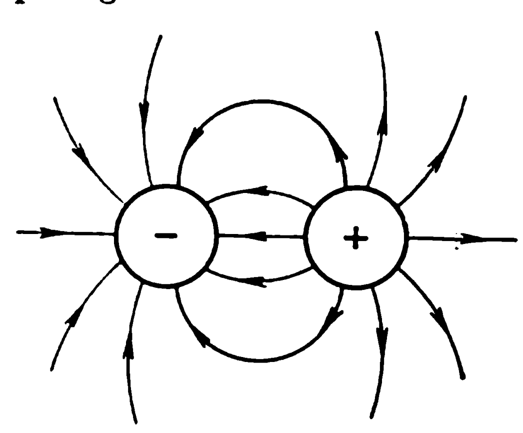


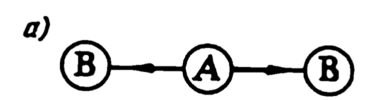

Fig. 29. Configuration du champ électrique d'un dipôle.
Les flèches indiquent le sens des lignes de force.

$$\mu = ql$$

Le moment dipolaire d'une molécule est une caractéristique quantitative de son caractère polaire. Les moments dipolaires des molécules sont généralement donnés en *debyes* (D) : $1 D = 3,33 \times \times 10^{-30}$ C·m.

Une molécule est d'autant plus polaire que le déplacement de la paire électronique partagée vers l'un des atomes est plus fort, donc plus les charges effectives des atomes et la longueur $l$ du dipôle sont grandes. Ainsi, dans une série de molécules de même constitution, le moment dipolaire augmente à mesure qu'augmente la différence d'électronégativités des atomes formant la molécule. Par exemple, les moments dipolaires des molécules HCl, HBr et HI décroissent dans l'ordre 1,04; 0,79 et 0,38 D par suite de la diminution de la différence d'électronégativités des atomes lorsqu'on passe de HCl à HBr et puis à HI (voir tableau 6).

Les molécules à plusieurs atomes peuvent être soit non polaires, si les charges sont réparties de façon symétrique, soit polaires si la répartition des charges est asymétrique. Dans ce dernier cas, le moment dipolaire de la molécule sera différent de zéro. Dans une molécule à plusieurs atomes on peut attribuer à chaque liaison un moment dipolaire déterminé caractérisant sa polarité; on doit pour cela tenir compte non seulement de la valeur du moment dipolaire, mais encore de son orientation, ce qui revient à considérer les moments dipolaires des différentes liaisons comme des vecteurs. Le moment dipolaire résultant de la molécule peut alors être considéré comme égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de ses différentes liaisons. On pose que le moment dipolaire est orienté du pôle positif du dipôle vers son pôle négatif.



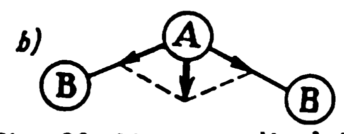




Fig. 30. Moments dipolaires des liaisons dans des molécules de formule $AB_2$ ayant des structures différentes: *a* — structure rectiligne; *b* — structure angulaire; la flèche grasse médiane représente le vecteur moment dipolaire résultant de la molécule.

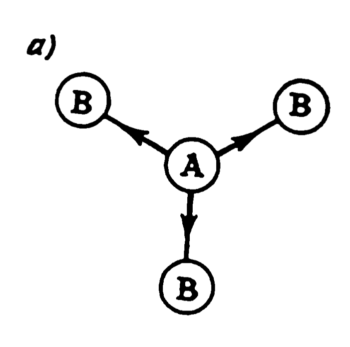
On arrive à déterminer les moments dipolaires des molécules en mesurant certaines propriétés macroscopiques de la substance correspondante, par exemple sa permittivité diélectrique *. Les valeurs ainsi déterminées des moments dipolaires fournissent des informations importantes sur la configuration géométrique des molécules.

La figure 30 représente deux schémas de configuration d'une molécule de formule $AB_2$; les vecteurs des moments dipolaires des liaisons A—B sont indiqués par des flèches dirigées de A vers B. Dans le cas d'une structure rectiligne (fig. 30, *a*) les moments dipolaires de même module des deux liaisons A—B sont antiparallèles. Par suite le moment dipolaire d'une telle molécule doit être nul. Dans le cas d'une configuration non rectiligne (fig. 30, *b*) la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons A—B doit être différente de zéro; cette molécule possédant un moment dipolaire doit être polaire. C'est ainsi que, selon que la molécule $AB_2$ possède ou ne possède pas de moment dipolaire, on peut inférer de sa configuration géométrique. Par exemple, le fait que la molécule $CO_2$ n'ait pas de moment dipolaire et la molécule $SO_2$ en possède un ($\mu = 1{,}61$ D) témoigne de ce que la première est de configuration rectiligne et la seconde ne l'est pas.

La figure 31 représente deux configurations possibles d'une molécule de formule $AB_3$. Si la molécule a une configuration trian-

* La *permittivité diélectrique* (ou *constante diélectrique*) d'une substance est le nombre qui indique de combien de fois la force d'interaction des charges électriques dans cette substance est plus petite que dans le vide.

gulaire plane (fig. 31, *a*), la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons A—B sera nulle et la molécule n'est pas polaire. Mais si la molécule a une configuration pyramidale (fig. 31, *b*), son moment dipolaire résultant sera différent de zéro et la molécule est polaire. Par suite on peut inférer du fait que le moment dipolaire de la molécule $BF_3$ est nul et que cette molécule a une configuration plane; par contre la molécule $NH_3$ étant polaire ($\mu = 1{,}46$ D), elle doit avoir une configuration pyramidale *.



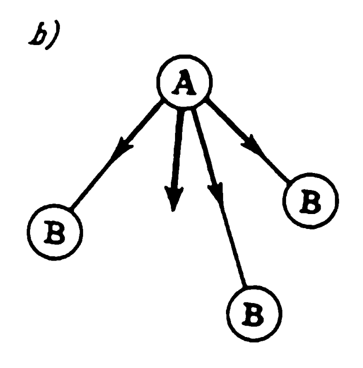
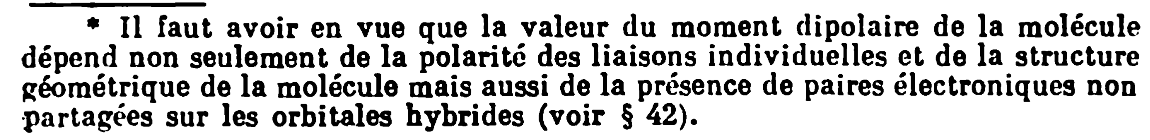




Fig. 31. Moments dipolaires des liaisons dans une molécule de formule $AB_3$:
*a* — triangle plan; *b* — pyramide; la flèche grasse représente le vecteur moment dipolaire résultant de la molécule.

Le caractère polaire des molécules se répercute notablement sur les propriétés des substances formées. Ces molécules tendent à s'orienter les unes par rapport aux autres de manière à ce que leurs extrémités portant des charges opposées soient rapprochées. Par suite de cette interaction dipôle-dipôle, les molécules s'attirent mutuellement et leur cohésion s'en trouve renforcée. C'est pour cela que les substances formées par des molécules polaires présentent généralement des températures de fusion et d'ébullition plus élevées que les substances à molécules non polaires.

Lors de la dissolution d'une substance formée par des molécules polaires et ayant une structure ionique, dans un liquide constitué également par des molécules polaires, entre les dipôles moléculaires du solvant et les molécules ou les cristaux du soluté se manifestent des forces électrostatiques de l'interaction dipôle-dipôle ou ion-dipôle, favorisant la dissociation du soluté en ions (cf. § 83). Les liquides formés par des molécules polaires se comportent comme des *solvants ionisants* favorisant la dissociation électrolytique du soluté. Ainsi l'hydrogène chloré est soluble aussi bien dans l'eau que dans le benzène, mais tandis que ses solutions aqueuses présentent une bonne conductibilité électrique, ce qui témoigne d'une dissociation pratiquement complète des molécules de HCl en ions, les solutions de HCl dans le benzène ne sont pratiquement pas conductrices d'électricité.


* Il faut avoir en vue que la valeur du moment dipolaire de la molécule dépend non seulement de la polarité des liaisons individuelles et de la structure géométrique de la molécule mais aussi de la présence de paires électroniques non partagées sur les orbitales hybrides (voir § 42).

**40. Modes d'établissement des liaisons de covalence.** Nous avons déjà mentionné que la paire électronique commune à deux atomes, qui assure l'établissement d'une liaison de covalence, peut être constituée par des électrons célibataires existant dans les atomes non excités. C'est ce qui se produit, par exemple, lors de la formation des molécules telles que $H_2$, HCl, $Cl_2$, où chaque atome possède un électron célibataire. Lorsque ces atomes entrent en interaction, ces électrons célibataires forment un doublet électronique et créent la liaison de covalence.

Dans l'atome d'azote non excité il existe trois électrons célibataires :

N 2s [↑↓] 2p [↑|↑|↑]

Par conséquent ces trois électrons célibataires de l'atome d'azote peuvent participer à l'établissement de trois liaisons de covalence. C'est ce qui se passe, par exemple, dans les molécules $N_2$ ou $NH_3$ où la covalence de l'azote est égale à trois.

Cependant le nombre de liaisons covalentes peut être plus grand que le nombre d'électrons célibataires disponible dans un atome non excité. Ainsi, par exemple, la couche électronique externe de l'atome de carbone présente à l'état normal une configuration électronique représentée par le schéma :

C 2s [↑↓] 2p [↑|↑| ]

En n'utilisant que ses électrons célibataires l'atome de carbone peut établir deux liaisons de covalence. Or, le carbone est caractérisé par la formation de composés où chaque atome de carbone établit quatre liaisons covalentes avec les atomes avoisinants ($CO_2$, $CH_4$, etc.). L'établissement de quatre liaisons est rendu possible en faisant passer l'un des électrons 2*s* sur le sous-niveau 2*p*, ce qui exige une certaine dépense d'énergie ; l'atome se trouve alors à l'état excité, et le nombre de ses électrons célibataires se trouve accru. Ce processus d'excitation s'accompagnant d'un « découplage » d'électrons se laisse représenter par le schéma suivant (l'état excité est dénoté par un astérisque auprès du symbole de l'élément) :

C 2s [↑↓] 2p [↑|↑| ] $\xrightarrow{E}$ $C^*$ 2s [↑] 2p [↑|↑|↑]

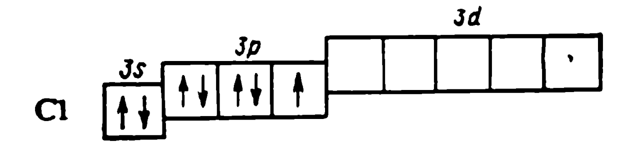
La couche électronique périphérique de l'atome de carbone excité comporte quatre électrons célibataires et peut donc établir quatre liaisons covalentes. Il importe de noter que l'établissement d'un plus grand nombre de liaisons covalentes libère plus d'énergie qu'il n'en a été consommé pour exciter l'atome.

Si l'énergie qu'il faut dépenser pour exciter un atome et augmenter le nombre de ses électrons célibataires est très grande, cette dépense d'énergie ne saurait être compensée par l'énergie gagnée lors de l'établissement d'un plus grand nombre de liaisons covalentes; un tel processus est donc énergétiquement défavorable. Les atomes d'oxygène et de fluor n'ont pas d'orbitales libres dans leurs couches électroniques externes:

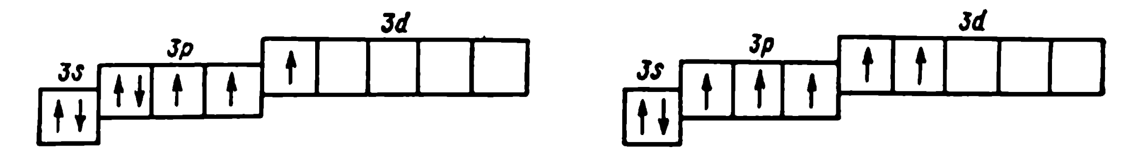


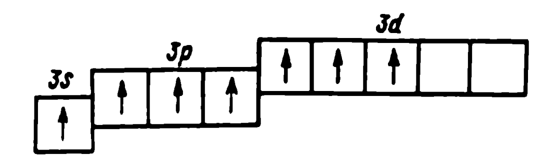

Pour faire apparaître de nouveaux électrons célibataires on ne peut que faire passer l'un des électrons existants sur le niveau énergétique suivant, donc dans l'état 3*s*. Or cette transition exige une forte dépense d'énergie qui ne saurait être compensée par l'énergie libérée lors de l'établissement des liaisons covalentes créées en supplément. Aussi l'atome d'oxygène ne peut établir à l'aide de ses électrons célibataires que deux liaisons covalentes et l'atome de fluor ne peut en établir qu'une seule. En effet la covalence normale est égale à deux pour l'oxygène et à un pour le fluor.

Les atomes des éléments de la troisième période et des périodes suivantes comportent dans leurs couches électroniques externes des sous-niveaux *d* sur lesquels peuvent passer, par excitation, les électrons *s* et *p* des couches externes. Aussi existe-t-il pour ces éléments des possibilités supplémentaires d'accroissement du nombre d'électrons célibataires. Ainsi l'atome de chlore qui, à l'état non excité, ne dispose que d'un électron célibataire



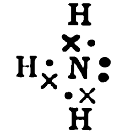

peut, au prix d'une certaine énergie, passer à des états excités (Cl*) où il dispose de trois, cinq et sept électrons célibataires:



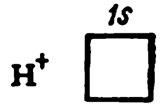



Ainsi à la différence de l'atome de fluor, l'atome de chlore peut établir non pas une seule, mais aussi trois, cinq et sept liaisons de covalence. Dans l'acide chloreux $HClO_2$, la covalence du chlore est égale à trois, dans l'acide chlorique $HClO_3$ elle est égale à cinq et dans l'acide perchlorique $HClO_4$ à sept. De même l'atome de soufre, disposant lui aussi d'un sous-niveau $3d$ vacant, peut passer à des états excités avec quatre ou six électrons célibataires et participer à l'établissement de deux (comme l'oxygène), quatre et six liaisons de covalence. C'est par cela qu'on peut expliquer l'existence des composés où le soufre présente une covalence égale à quatre ($SO_2$, $SCl_4$) et à six ($SF_6$).

Dans de nombreux cas apparaissent des liaisons de covalence utilisant aussi les électrons accouplés présents dans la couche externe de l'atome. Examinons, par exemple, la configuration électronique de la molécule d'ammoniac:




Dans ce schéma les points représentent les électrons qui appartenaient initialement à l'azote et les croix les électrons qui appartenaient à l'hydrogène. Sur les huit électrons périphériques de l'atome d'azote six sont utilisés dans trois liaisons covalentes et sont communs aux atomes d'azote et d'hydrogène. Deux autres électrons appartiennent en propre à l'atome d'azote et constituent un *doublet électronique non partagé.* Un tel doublet non partagé peut également participer à l'établissement d'une liaison covalente avec un nouvel atome, à condition que dans la couche électronique externe de cet atome existe une orbitale libre. L'ion hydrogène $H^+$ qui n'a pas d'électrons dispose d'une orbitale $1s$ vacante




Par suite, lorsqu'une molécule $NH_3$ réagit avec un ion hydrogène, il s'établit entre eux une liaison de covalence. Le doublet électronique non partagé de l'atome d'azote est mis en commun et il se forme

l'ion *ammonium* $NH_4^+$ :

$$\begin{matrix} & \mathrm{H} & \\ & \times\cdot & \\ \mathrm{H}\,{}^{\cdot}_{\times} & \mathrm{N} & : \\ & \cdot\times & \\ & \mathrm{H} & \end{matrix} + \mathrm{H}^+ \rightarrow \left[\begin{matrix} & \mathrm{H} & \\ & \times\cdot & \\ \mathrm{H}\,{}^{\cdot}_{\times} & \mathrm{N} & :\mathrm{H} \\ & \cdot\times & \\ & \mathrm{H} & \end{matrix}\right]^+$$

La nouvelle liaison covalente s'est formée aux dépens du doublet électronique qui appartenait initialement à un seul atome (donneur du doublet électronique) et d'une orbitale vacante de l'autre atome (accepteur du doublet électronique). Ce mode d'établissement de la liaison covalente est désigné sous le nom de mode *donneur-accepteur* (liaison semi-polaire ou de coordinence). Dans l'exemple que nous venons de donner le donneur est l'atome d'azote et l'accepteur est l'atome d'hydrogène.

L'expérience montre que les quatre liaisons N—H de l'ion ammonium sont rigoureusement équivalentes. Il s'ensuit que la liaison créée selon le mode donneur-accepteur ne se distingue en rien des liaisons covalentes créées par les électrons célibataires des atomes mis en présence *.

La molécule d'oxyde d'azote (I) $N_2O$ comporte elle aussi des liaisons établies selon le mode donneur-accepteur.

On écrivait auparavant la formule développée de l'oxyde d'azote de la manière suivante:

$$\mathrm{O{=}N{\equiv}N}$$

Selon cette formule l'atome d'azote central serait lié à ses voisins par cinq liaisons covalentes, ce qui exigerait que sa couche électronique externe renfermât dix électrons (cinq doublets électroniques). Or cela est en contradiction avec la configuration électronique de l'atome d'azote dont la couche *L* externe ne comporte que quatre orbitales (une orbitale *s* et trois orbitales *p*) et ne peut avoir plus de huit électrons. De ce fait la formule ci-dessus doit être considérée comme erronée.

Considérons la configuration électronique de l'oxyde d'azote (I) en dénotant les électrons alternativement par des points et par des croix. L'atome d'oxygène disposant de deux électrons célibataires établit avec l'atome d'azote central deux liaisons covalentes

$$\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\!:\,{}^{\times}_{\times}\overset{\times\times}{\mathrm{N}}\times$$

L'atome d'azote central utilise son électron célibataire resté disponible pour établir une liaison covalente avec le second atome

* Parfois on désigne par liaison donneur-accepteur (de coordinence) la liaison covalente formée selon le mode donneur-accepteur. Ce n'est donc pas un *type* particulier de liaison chimique, mais un *mode* d'établissement des liaisons covalentes.

d'azote

$$\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:\overset{\times\times}{\underset{\times}{\overset{\times}{}}}N\;\;\overset{\times\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\cdot N}}$$

Ainsi les couches électroniques externes de l'atome d'oxygène et de l'atome d'azote central sont entièrement occupées; ce sont des octets stables. La couche électronique externe du second atome d'azote ne comportant que six électrons peut assimiler encore un doublet électronique et se comporter donc en accepteur. L'atome d'azote central se trouvant à côté possède, lui, une paire d'électrons non partagés (ou doublets solitaires) et peut donc se comporter en donneur. Une autre liaison de covalence sera donc établie selon le mode donneur-accepteur:

$$\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:\overset{\times}{\underset{\times}{}}N\overset{\times}{\underset{\times}{}}\;\overset{\times\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\cdot N}}$$

Ainsi chacun des trois atomes de la molécule $N_2O$ possède une configuration de la couche externe sous forme d'octet électronique stable. Si on dénote, comme c'est l'usage, la liaison de covalence établie selon le mode donneur-accepteur par une flèche dont la pointe est dirigée vers l'accepteur, la formule développée de $N_2O$ s'écrira comme suit:

$$O{=}N \stackrel{\rightarrow}{=} N$$

La covalence de l'atome d'azote central est égale à quatre et celle du second atome d'azote à deux.

Ces exemples montrent que les atomes disposent de plusieurs possibilités d'établir des liaisons de covalence: en utilisant les électrons célibataires de l'atome non excité, les électrons non accouplés apparaissant lors de l'excitation de l'atome (« désaccouplage » des paires d'électrons), ainsi que selon le mode donneur-accepteur. Néanmoins le nombre total de liaisons de covalence que peut établir un atome est limité. Ce nombre est déterminé par le nombre total d'orbitales de valence, c'est-à-dire d'orbitales dont la mise en œuvre pour la formation des liaisons de covalence est énergétiquement avantageuse. Les calculs quanto-mécaniques montrent que ce sont les orbitales *s* et *p* de la couche électronique externe et les orbitales *d* de la couche sous-jacente; parfois à cette fin peuvent servir les orbitales *d* de la couche externe, comme c'est le cas des atomes de chlore et de soufre.

Les atomes de tous les éléments de la deuxième période comportent dans leurs couches externes quatre orbitales, les couches sous-jacentes ne comportant pas d'orbitales *d*. Par conséquent, les orbitales de valence de ces atomes ne peuvent contenir plus de huit électrons, ce qui signifie que la covalence des éléments de la deuxième période ne peut être supérieure à quatre.

Les atomes des éléments de la troisième période et des périodes suivantes peuvent utiliser pour leurs liaisons de covalence les orbitales *s*, *p* et *d*. On connaît des composés d'éléments *d* où pour l'établissement des liaisons de covalence sont mises en œuvre les orbitales *s* et *p* de la couche électronique périphérique et les cinq orbitales *d* de la couche sous-jacente. Dans ce cas la covalence de l'élément peut aller jusqu'à neuf.

L'aptitude des atomes à n'établir qu'un nombre limité de liaisons de covalence détermine la propriété de saturation de la liaison de covalence.

**41. Caractère directionnel de la liaison de covalence.** Les propriétés d'une molécule, son aptitude à entrer en réaction avec d'autres molécules (sa *réactivité*) dépendent non seulement de la solidité de

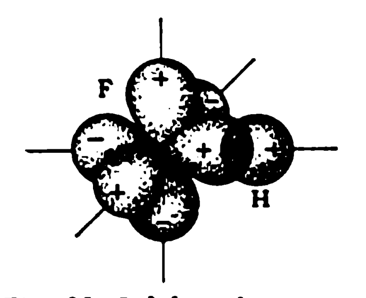



Fig. 32. Schéma du recouvrement mutuel du nuage électronique $2p$ de l'atome de fluor et du nuage électronique $1s$ de l'atome d'hydrogène lors de la formation d'une liaison $\sigma$ dans la molécule HF: + et — — signes de la fonction d'onde.

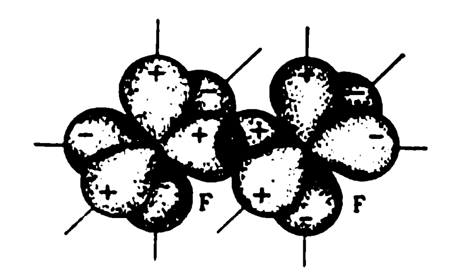



Fig. 33. Schéma du recouvrement mutuel des nuages électroniques $2p$ des atomes de fluor lors de la formation d'une liaison $\sigma$ dans la molécule $F_2$.

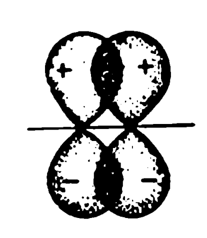


Fig. 34. Schéma de recouvrement mutuel des nuages électroniques $p$ lors de la formation d'une liaison $\pi$.

ses liaisons chimiques, mais aussi dans une large mesure de sa configuration spatiale. La partie de la chimie qui étudie la configuration géométrique spatiale des molécules est la *stéréochimie*.

Nous avons indiqué au § 38 que l'établissement d'une liaison de covalence résulte du recouvrement des nuages électroniques de valence des atomes réagissants. Or ce recouvrement n'est possible que pour une orientation mutuelle bien déterminée des nuages électroniques. La région où se produit ce recouvrement se situe le long d'une certaine direction par rapport aux atomes concernés. Cela signifie que la liaison de covalence présente un *caractère directionnel*.

Ainsi dans la molécule d'hydrogène (fig. 27) le recouvrement des nuages électroniques *s* se produit à proximité d'une droite reliant les noyaux des atomes (le long de l'*axe de liaison*). La liaison de covalence correspondante est appelée *liaison* $\sigma$.

A la constitution d'une liaison $\sigma$ peuvent participer aussi les nuages électroniques $p$ orientés le long de l'axe de liaison. Par exemple, dans la molécule HF (fig. 32) la liaison $\sigma$ s'établit par recouvrement du nuage électronique $1s$ de l'atome d'hydrogène et du nuage de l'électron $2p$ de l'atome de fluor. Dans la molécule $F_2$ (fig. 33) la liaison est également une liaison $\sigma$ formée par les nuages électroniques $2p$ des deux atomes de fluor.

Lorsque deux nuages électroniques $p$ orientés perpendiculairement à l'axe de liaison entrent en interaction (fig. 34), il se forme

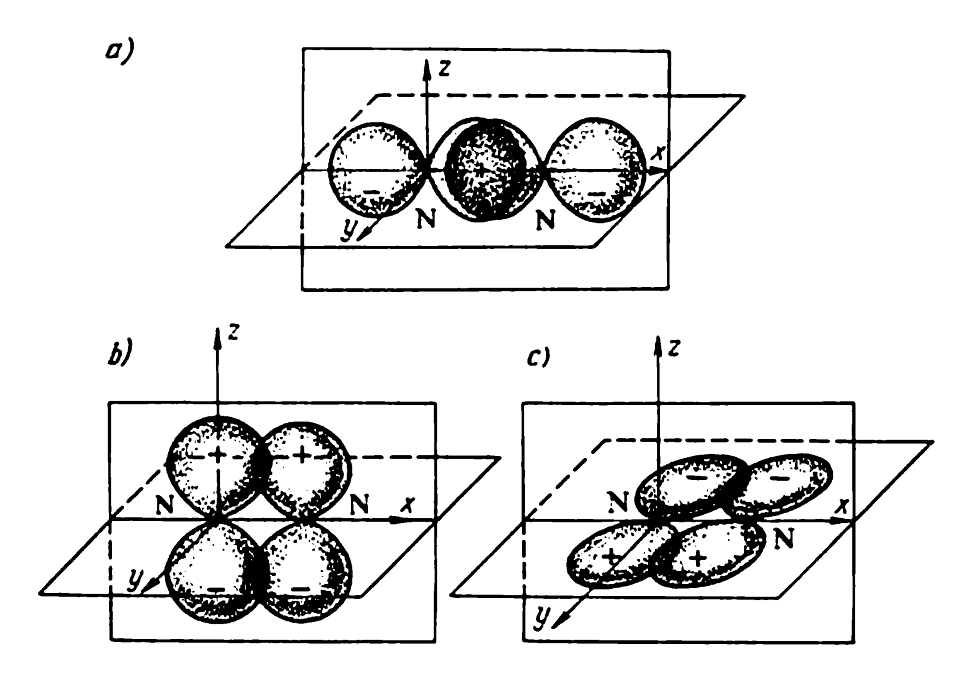



Fig. 35. Schéma de recouvrement des nuages électroniques $2p$ dans la molécule $N_2$:
*a* — liaison $\sigma$, *b* et *c* — liaisons $\pi$.

non pas une, mais deux régions de recouvrement situées de part et d'autre de l'axe de liaison. Ce type de liaison covalente est appelé *liaison* $\pi$.

Considérons la formation de la molécule d'azote $N_2$. Chacun des atomes d'azote dispose de trois électrons $2p$ célibataires dont les nuages électroniques sont orientés suivant trois directions rectangulaires:

| | 2s | 2p | | |
|---|---|---|---|---|
| N | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ |

La figure 35 représente le recouvrement mutuel des nuages électroniques $p$ dans la molécule $N_2$ (pour plus de clarté on a représenté séparément le recouvrement suivant les trois axes rectangu-

laires $p_x$, $p_y$ et $p_z$). On voit que dans la molécule $N_2$ les atomes sont liés par trois liaisons de covalence. Ces trois liaisons ne sont cependant pas équivalentes: l'une est une liaison $\sigma$ et les deux autres sont des liaisons $\pi$. L'affirmation de la non-équivalence de ces liaisons est confirmée par le fait que leurs énergies de rupture sont différentes.

Le caractère directionnel des liaisons de covalence permet d'expliquer la disposition mutuelle des atomes dans les molécules polyatomiques. Lorsque, par exemple, une molécule d'eau se forme, les

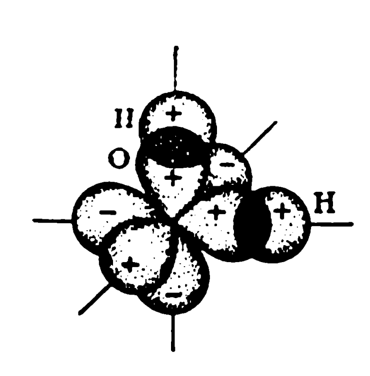



Fig. 36. Schéma illustrant l'établissement de liaisons chimiques dans la molécule $H_2O$.

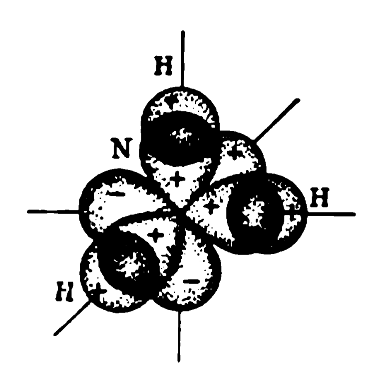



Fig. 37. Schéma illustrant l'établissement de liaisons chimiques dans la molécule $NH_3$.

nuages électroniques des électrons célibataires $2p$ de l'atome d'oxygène sont recouverts par les nuages des électrons $1s$ des deux atomes d'hydrogène. La figure 36 donne une représentation schématique de ce recouvrement mutuel des nuages électroniques. Etant donné que les nuages des électrons $p$ de l'atome d'oxygène sont orientés dans des directions rectangulaires, la molécule $H_2O$ présente, comme on le voit sur la figure 36, une configuration angulaire; on estime que l'angle entre les liaisons O—H doit être voisin de 90°.

La molécule $NH_3$ qui apparaît par interaction des trois électrons $p$ de l'atome d'azote avec les électrons $s$ des trois atomes d'hydrogène (fig. 37) se présente sous la forme d'une pyramide au sommet de laquelle se trouve l'atome d'azote et aux sommets de la base sont répartis les atomes d'hydrogène. On peut supposer que dans ce cas également les angles formés par les liaisons N—H seront égaux à 90°.

Ces considérations concernant la configuration des molécules $H_2O$ et $NH_3$ correspondent à la réalité. Le caractère fortement polaire de $H_2O$ ($\mu$ = 1,84 D) et de $NH_3$ ($\mu$ = 1,48 D), ainsi que les résultats d'études de leurs structures témoignent que la molécule d'eau a bien une configuration angulaire et la molécule $NH_3$ une forme pyramidale. Cependant les *angles de liaison* sont différents

de 90°: dans la molécule $H_2O$ l'angle HOH vaut 104,3° et dans la molécule de $NH_3$ l'angle HNH vaut 107,8°.

Il convient d'expliquer maintenant pourquoi dans les molécules de $H_2O$ et de $NH_3$ les angles de liaison ne sont pas égaux à 90°. Lorsque les atomes se combinent en molécules, la forme et la position relative des nuages électroniques de ces atomes se modifient de manière que l'énergie potentielle de la molécule soit aussi petite que possible. Plus le recouvrement mutuel des nuages électroniques des atomes interagissants est complet, plus la liaison qui s'établit entre eux est solide et plus grande est la quantité d'énergie libérée. Par conséquent, tout renforcement des liaisons entraîne une diminution de l'énergie potentielle de la molécule. D'autre part, plus les nuages électroniques externes d'un atome sont distants les uns des autres, plus petite est leur répulsion mutuelle; l'énergie potentielle de la molécule dont fait partie cet atome s'en trouve ainsi diminuée. Mais les liaisons qui se forment ne sont pas nécessairement les plus solides lorsque les électrons de la couche périphérique sont séparés les uns des autres par des distances aussi grandes que possible. La configuration de la molécule qui assure le minimum de son énergie potentielle est toujours un compromis entre la tendance à former des liaisons aussi solides que possible et la tendance à réaliser un écartement aussi grand que possible des paires d'électrons de la couche périphérique (de valence) de l'atome.

Dans le cadre de la méthode des liaisons de valence, on n'a pas encore réussi à bâtir un modèle où ces deux tendances soient prises en compte. Néanmoins dans de nombreux cas on arrive à donner une interprétation satisfaisante de la configuration géométrique des molécules et parfois à la prédéterminer en ne tenant compte que de l'un des deux facteurs considérés (renforcement des liaisons qui se forment ou affaiblissement des forces de répulsion mutuelle des paires d'électrons de la couche de valence). On peut donc concevoir deux approches de l'interprétation des configurations spatiales des molécules. L'une de ces approches se fonde sur l'idée que la configuration géométrique de la molécule est déterminée par la condition de l'attraction maximale des noyaux atomiques par la région où la densité électronique est la plus grande (c'est la région du plus fort recouvrement des nuages électroniques); on en conclut que la direction de la liaison chimique doit correspondre au recouvrement maximal des nuages électroniques interagissants. Une théorie fondée sur cette conception a été construite par le savant américain L. Pauling; elle est connue sous le nom de *méthode d'hybridation des orbitales électroniques atomiques.*

L'autre approche, suggérée initialement par les savants américains R. S. Nyholm et R. J. Gillespie, part de l'idée qu'à un état stable de la molécule correspond une répartition spatiale des nuages électroniques des couches de valence des atomes interréagissants,

telle que leurs répulsions mutuelles soient aussi faibles que possible. Cette deuxième théorie est connue sous le nom de *méthode de répulsion mutuelle des paires électroniques de la couche de valence.*

**42. Hybridation des orbitales électroniques des atomes.** La méthode des orbitales hybrides est fondée sur l'hypothèse suivante. Lors de la formation d'une molécule les nuages électroniques *s*, *p* et *d* des atomes se mélangent pour donner des nuages électroniques *hybrides* ayant une forme allongée pointant vers les atomes voisins; de ce fait le recouvrement des nuages hybrides est plus fort. L'hybridation qui conduit à une déformation des nuages électroniques impose une dépense d'énergie; mais le recouvrement plus fort des nuages électroniques externes conférant une plus grande solidité à la liaison chimique, il y a gain d'énergie. Si ce gain d'énergie est suffisant pour compenser et au-delà l'énergie dépensée pour déformer les nuages électroniques initiaux des atomes, l'hybridation entraîne une diminution de l'énergie potentielle de la molécule formée dont la stabilité est par suite accrue.

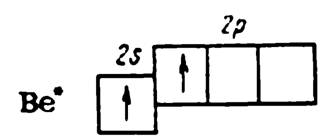
Examinons à titre d'exemple d'hybridation la formation de la molécule de fluorure de béryllium $BeF_2$. Chacun des atomes de fluor possède un électron célibataire qui est utilisé dans la liaison covalente

F 2s [↑↓] 2p [↑↓][↑↓][↑]

L'atome de béryllium à l'état non excité ($1s^22s^2$) ne dispose d'aucun électron célibataire:

Be 2s [↑↓] 2p [ ][ ][ ]

Pour pouvoir participer à la formation d'une liaison chimique, l'atome de béryllium doit passer dans un état excité ($1s^22s^12p^1$):




A l'état excité l'atome de béryllium Be* possède deux électrons célibataires; le nuage électronique de l'un correspond à l'état 2*s*, et celui de l'autre à l'état 2*p*. Le recouvrement de ces nuages électroniques avec les nuages électroniques *p* de deux atomes de fluor peut conduire à l'établissement de liaisons covalentes (fig. 38).

Nous avons dit ci-dessus qu'au prix d'une dépense d'énergie peuvent apparaître deux orbitales hybrides équivalentes (orbitales *sp*). La forme et la disposition de ces orbitales sont représentées sur la figure 39; cette figure montre que les hybrides *sp* sont allongés en sens opposés.

Une représentation schématique du recouvrement des nuages électroniques hybrides *sp* de l'atome de béryllium et des nuages des

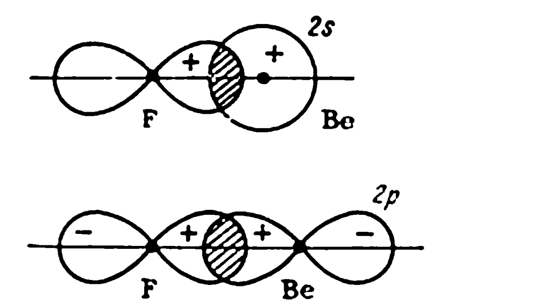
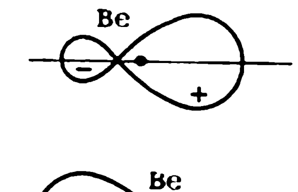



Fig. 38. Schéma de recouvrement mutuel des nuages électroniques 2*p* des atomes de fluor avec les nuages électroniques 2*s* et 2*p* de l'atome de béryllium (séparément pour chacune des liaisons).
Les régions de recouvrement mutuel des nuages électroniques sont hachurées.



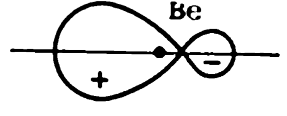




Fig. 39. Représentation schématique de la forme et de la disposition relative des nuages électroniques hybrides *sp* de l'atome de béryllium (séparément pour chacune des orbitales hybrides).

électrons *p* des atomes de fluor est donnée sur la figure 40. La forme allongée des orbitales hybrides favorise un recouvrement mutuel plus étendu des nuages électroniques des deux espèces d'atomes et assure donc l'établissement de liaisons plus solides. L'énergie libérée

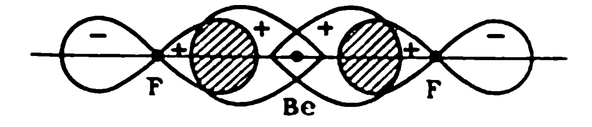



Fig. 40. Schéma illustrant l'établissement de liaisons chimiques dans la molécule $BeF_2$.
Pour simplifier le schéma les nuages électroniques hybrides *sp* de l'atome de béryllium ne sont pas représentés dans leur totalité.

lors de l'établissement de ces liaisons est plus grande que l'énergie consommée par l'excitation de l'atome de béryllium et l'hybridation de ses orbitales atomiques; ce processus de formation de la molécule $BeF_2$ est donc énergétiquement avantageux.

Ce mode d'hybridation, faisant intervenir une orbitale *s* et une orbitale *p* pour donner deux orbitales *sp*, est appelé *hybridation sp*. La figure 39 montre que les orbitales *sp* sont allongées en sens inverses, ce qui impose une configuration rectiligne à la molécule. En

effet la molécule $BeF_2$ présente une configuration rectiligne où les deux liaisons Be—F sont parfaitement équivalentes.

D'autres modes d'hybridation des orbitales atomiques sont également possibles, mais le nombre d'orbitales formées est toujours égal au nombre total des orbitales atomiques initiales participant à l'hybridation. Dans le cas de l'hybridation d'une orbitale *s* et de deux orbitales *p* (hybridation $sp^2$) il se forme trois orbitales $sp^2$ équivalentes. Dans ce cas les nuages électroniques hybrides sont

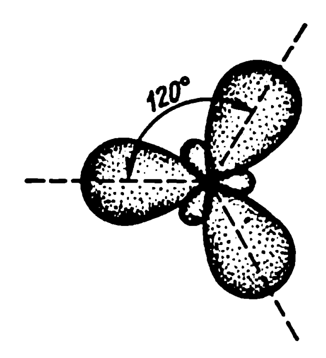



Fig. 41. Disposition relative des nuages électroniques hybrides $sp^2$.

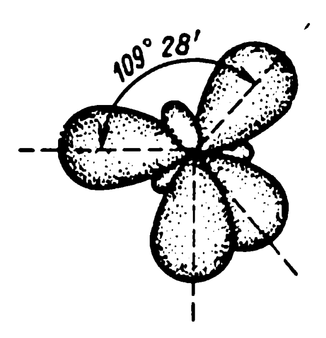
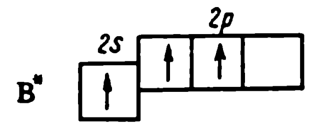



Fig. 42. Disposition relative des nuages électroniques hybrides $sp^3$.

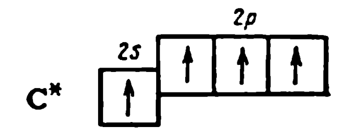
répartis dans un plan le long de trois directions formant entre elles des angles de 120° (fig. 41). Il est clair qu'à ce cas correspond la formation d'une molécule triangulaire plane.

Un exemple de molécule formée selon le mode d'hybridation $sp^2$ est la molécule de fluorure de bore $BF_3$. A la place d'une orbitale *s* et de deux orbitales *p* de l'atome excité de bore




il se forme trois orbitales $sp^2$ équivalentes. De ce fait la molécule $BF_3$ a la configuration d'un triangle équilatéral au centre duquel se trouve l'atome de bore et aux sommets les atomes de fluor. Les trois liaisons B—F sont strictement équivalentes.

Lorsqu'on mélange une orbitale *s* et trois orbitales *p*, on obtient une *hybridation* $sp^3$ avec quatre orbitales hybrides $sp^3$ disposées le long des directions liant le centre et les sommets d'un tétraèdre régulier; ces directions forment entre elles des angles égaux à 109°28′ (fig. 42). Ce mode d'hybridation est réalisé, par exemple, dans l'atome excité de carbone



lorsqu'il forme la molécule de $CH_4$. La molécule de méthane a de ce fait une configuration tétraédrique où les quatre liaisons C—H sont équivalentes.

Reprenons l'étude de la structure de la molécule d'eau. Sa formation résulte d'une hybridation $sp^3$ des orbitales atomiques de l'oxygène. C'est pour cela l'angle de liaison HOH (104,3°) est plus proche de l'angle tétraédrique (109,5°) que de 90°. La déviation par rappor, à 109,5° s'explique par le fait que les états du nuage électronique entourant l'atome d'oxygène dans la molécule de $H_2O$ ne sont pas équivalents. En effet dans la molécule de méthane (schéma I):

```
   H
   ..        ..
H:C:H     H:O:H
   ..        ..
   H
   I         II
```

la totalité des huit électrons peuplant dans l'atome de carbone les orbitales hybrides $sp^3$ participent à l'établissement de liaisons de covalence C—H. La répartition des nuages électroniques par rapport au noyau de l'atome de carbone est de ce fait symétrique. Par contre, dans la molécule de $H_2O$ (schéma II), sur les huit électrons placés sur les orbitales hybrides $sp^3$ quatre seulement sont utilisés dans les liaisons O—H, de sorte que deux paires électroniques ne sont pas partagées et appartiennent au seul atome d'oxygène. Cela donne lieu à une certaine asymétrie dans la répartition angulaire des nuages électroniques autour de l'atome d'oxygène et en conséquence l'angle entre les liaisons O—H n'est pas égal à 109,5°.

La formation de la molécule de $NH_3$ résulte également d'une hybridation $sp^3$ des orbitales atomiques de l'atome central (azote). C'est pour cela que l'angle de liaison HNH (107,8°) est peu différent de l'angle tétraédrique. L'écart par rapport à 109,5° est déterminé, comme dans le cas de la molécule d'eau, par une répartition angulaire asymétrique des nuages électroniques autour du noyau de l'atome d'azote; en effet, des quatre paires électroniques disponibles trois sont utilisées dans les liaisons N—H et la quatrième n'est pas partagée.

Les figures 39, 41 et 42 montrent que les nuages électroniques hybrides sont décalés par rapport au noyau de l'atome. De ce fait le centre de la charge électrique de la paire non partagée se trouvant sur l'orbitale hybride ne coïncide pas avec la position du noyau atomique, c est-à-dire avec le centre de la charge positive de l'atome. Ce décalage de la charge de la paire non partagée fait apparaître un moment dipolaire, qui apporte une contribution notable au moment dipolaire résultant de la molécule. En conséquence le caractère polaire de la molécule dépend non seulement de la polarité des différentes liaisons et de leurs positions mutuelles (cf. § 39), mais également de l'existence de paires non partagées sur les orbitales hybrides et de la répartition spatiale de celles-ci.

A partir de la troisième période, à la formation de nuages électroniques hybrides peuvent prendre part les orbitales *d*. Un cas parti-

culièrement important est l'hybridation $sp^3d^2$ à laquelle participent une orbitale *s*, trois orbitales *p* et deux orbitales *d*. Il se forme alors six orbitales hybrides équivalentes allongées le long des directions reliant le centre de l'octaèdre à ses sommets. La structure octaédrique de la molécule $SF_6$, des ions $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN_6)]^{3-}$, etc., s'interprète par l'hybridation $sp^3d^2$ des orbitales de l'atome central.

**43. Méthode de répulsion mutuelle des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR *).** Nous avons dit ci-dessus que l'état stable d'une molécule correspond à une répartition spatiale des paires électroniques de la couche de valence d'un atome, telle que leurs répulsions mutuelles soient minimales. Pour que cette condition soit remplie, il faut que les nuages électroniques de la couche de valence se trouvent aussi loin que possible les uns des autres; cela implique qu'ils soient orientés le long des directions formant entre elles des angles aussi grands que possible. On suppose que toutes les paires électroniques de la couche de valence de l'atome faisant partie de la molécule considérée sont équivalentes, quels que soient l'état initial (*s*, *p* ou *d*) des électrons correspondants dans l'atome libre et l'atome de la molécule auquel appartenaient initialement ces électrons.

Aussi, dans le cas où la couche de valence d'un atome ne contient que deux paires électroniques, leurs nuages électroniques doivent s'orienter le long des directions formant entre elles un angle de 180°. Si la couche de valence comporte trois paires électroniques, leurs nuages électroniques s'orientent le long des directions formant entre elles des angles de 120°, et ainsi de suite. Il est bien évident que les liaisons de covalence s'établissent le long de ces mêmes directions. Dans le tableau 7 les orientations des nuages électroniques périphériques d'un atome (donc les directions des liaisons qu'il établit) sont indiquées par des flèches dont le nombre correspond au nombre ($q$) de paires électroniques contenues dans la couche de valence. Les traits en pointillé indiquent le modèle géométrique de la molécule qui se forme dans le cas où chaque paire électronique de la couche de valence de l'atome participerait à l'établissement d'une liaison simple.

En partant de ces considérations on parvient à interpréter les configurations spatiales des molécules d'un grand nombre de composés. Par exemple, la couche électronique de valence de l'atome de béryllium, faisant partie de la molécule $BeH_2$, comporte deux paires électroniques ($q = 2$):

$$H:Be:H$$

Par conséquent l'angle formé par les deux liaisons Be—H (c'est l'angle de liaison HBeH) doit être égal à 180°. L'expérience montre bien que la molécule $BeH_2$ a une configuration linéaire.

* Valent Shell Electron Pair Repulsion.

*Tableau 7*

**Orientations mutuelles des nuages électroniques périphériques d'un atome en fonction du nombre ($q$) de paires électroniques contenues dans la couche de valence**

| $q$ | Orientations des nuages électroniques | Configuration de la molécule | Exemples |
|---|---|---|---|
| 2 | | Linéaire | $BeH_2$ |
| 3 | | Triangle équilatéral | $BF_3$ |
| 4 | | Tétraèdre | $CH_4$ |
| 5 | | Bipyramide triangulaire | $PF_5$ |
| 6 | | Octaèdre | $SF_6$ |

Dans la molécule $BCl_3$ l'atome de bore comporte dans sa couche périphérique trois paires électroniques ($q = 3$) qui participent chacune à une liaison B—Cl:

:C̈l:B:C̈l:
:C̈l:

D'après le tableau 7 les angles entre les liaisons B—Cl sont égaux à 120° ; la molécule $BCl_3$ doit donc avoir la forme d'un triangle équilatéral, au centre duquel se trouve l'atome de bore et dont les sommets sont occupés par les atomes de chlore.

Des considérations analogues conduisent à la conclusion que la molécule $CF_4$ ($q = 4$) doit avoir une configuration tétraédrique, que la molécule $PF_5$ ($q = 5$) doit former une bipyramide triangulaire et que la molécule $SF_6$ ($q = 6$) doit se présenter sous forme d'un octaèdre. Ces conclusions sont corroborées par les résultats expérimentaux concernant les configurations spatiales de ces molécules.

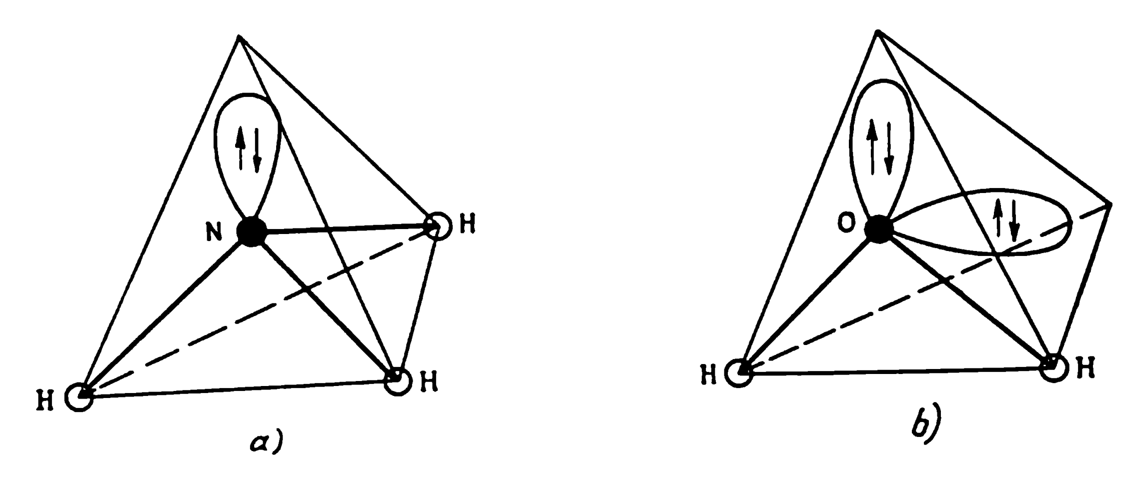



Fig. 43. Structure spatiale des molécules d'ammoniac (*a*) et d'eau (*b*).

La couche de valence des atomes faisant partie d'une molécule peut comporter non seulement des paires électroniques assurant des liaisons de covalence (paires électroniques de liaisons), mais aussi des paires électroniques non partagées ne participant pas aux liaisons. Un exemple en est fourni par l'atome d'azote dans la molécule de l'ammoniac. La couche électronique périphérique de l'atome d'azote contient quatre paires électroniques ($q = 4$):

$$\begin{matrix} & \cdot\cdot & \\ H: & N & :H \\ & \cdot\cdot & \\ & H & \end{matrix}$$

dont trois sont des paires de liaison et la quatrième est une paire non partagée. Puisque $q = 4$, les nuages électroniques doivent être orientés vers les sommets du tétraèdre (voir tableau 7). Mais comme trois seulement des sommets du tétraèdre sont occupés par des atomes d'hydrogène, la molécule $NH_3$ devrait avoir la configuration d'une pyramide triangulaire dont le centre serait occupé par l'atome d'azote (fig. 43, *a*).

Pour l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, $q$ est également égal à quatre:

$$\begin{matrix} & \cdot\cdot & \\ H: & O & :H \\ & \cdot\cdot & \end{matrix}$$

Deux paires électroniques de la couche de valence sont utilisées dans les liaisons et les deux autres ne sont pas partagées. De ce fait la molécule de $H_2O$ a une configuration angulaire (fig. 43, *b*) (comparer à la molécule $BeH_2$!).

Comparons maintenant les configurations des molécules $BF_3$ et $NF_3$. Pour l'atome de bore de la molécule $BF_3$, $q = 3$, et pour l'atome d'azote de la molécule $NF_3$, $q = 4$ (une paire électronique n'est donc pas partagée). Ainsi, bien que les formules de ces molécules soient semblables, leurs configurations sont différentes. La molécule $BF_3$ a la configuration d'un triangle équilatéral et la molécule $NF_3$ celle d'une pyramide triangulaire. De même la molécule $PF_5$ (pour le phosphore $q = 5$) se présente sous la forme d'une bipyramide triangulaire et la molécule $BrF_5$ (pour le brome $q = 6$) a la configuration d'une pyramide à base carrée (octaèdre dont l'un des sommets est occupé par la paire électronique non partagée).

Les conclusions que l'on tire de l'application de la méthode de la répulsion mutuelle des paires électroniques de la couche de valence, quant à la configuration spatiale des molécules, peuvent être précisées en tenant compte de propriétés différentes des paires électroniques de liaison et des paires non partagées. A la différence de la paire non partagée qui est soumise à l'action du champ de force d'un seul noyau atomique, le nuage électronique d'une liaison de covalence est soumis, lui, à l'attraction simultanée de deux noyaux atomiques. De ce fait, le nuage électronique de la paire de liaison subit une contraction supplémentaire; il se trouve donc à plus grande distance des nuages électroniques voisins et en est donc plus faiblement repoussé. On peut s'attendre à ce que la répulsion mutuelle des paires électroniques non partagées soit plus forte que celle qui s'établit entre une paire non partagée et une paire de liaison; la répulsion mutuelle de deux paires de liaison devrait être, toutes choses égales d'ailleurs, la plus faible de toutes.

En se fondant sur ce résultat, on peut prédire dans quel sens varieront les angles de liaison dans les molécules d'une série de substances se distinguant par le nombre de paires électroniques non partagées dans la couche de valence de l'atome central, la valeur de $q$ étant la même. Ainsi dans les molécules $CH_4$, $NH_3$ et $H_2O$, les atomes centraux renferment chacun dans leurs couches périphériques quatre paires électroniques. Dans la molécule de méthane ces quatre paires sont de liaison et par suite leurs nuages électroniques sont dirigés vers les sommets d'un tétraèdre, ce qui implique que les angles de liaison soient tous égaux à 109,5°. Dans la molécule d'ammoniac une paire électronique de la couche périphérique de l'atome d'azote n'est pas partagée (fig. 43, *a*); comme elle exerce un effet de répulsion plus fort sur les paires adjacentes, celles-ci, qui sont des paires de liaison, se rapprochent les unes des autres; la configuration tétraédrique régulière en est perturbée et l'angle de liaison

HNH diminue jusqu'à la valeur de 107,8°. Enfin, dans la molécule d'eau la couche électronique de valence de l'atome d'oxygène contient deux paires électroniques non partagées (fig. 43, *b*) ; les paires électroniques des liaisons H—O se rapprochent l'une de l'autre encore davantage, et l'angle de liaison HOH devient encore plus petit, égal à 104,3°.

La méthode VSEPR permet aussi d'estimer la dépendance de la configuration des molécules de formule générale $EX_n$ par rapport à l'électronégativité des atomes de l'élément X. Plus l'élément X est électronégatif, plus les électrons de la paire de liaison se rapprochent de l'atome X ; de ce fait la densité du nuage électronique au voisinage de l'atome central diminue. La paire électronique considérée sera donc repoussée plus faiblement par les nuages électroniques voisins de la couche de valence ; en conséquence, les angles de liaison correspondants deviendront plus petits.

Ce résultat est corroboré par les données expérimentales. Comparons, par exemple, les angles de liaison dans les molécules d'ammoniac et de trifluorure d'azote $NF_3$. Dans la molécule $NF_3$ l'angle de liaison FNF est égal à 102°, tandis que dans la molécule $NH_3$ l'angle HNH est égal à 107,8°. La raison en est que l'électronégativité relative du fluor (4,0) est plus grande que celle de l'hydrogène (2,1).

Ces différents exemples montrent que la méthode de répulsion mutuelle des paires électroniques de la couche de valence permet souvent d'interpréter et de prédéterminer non seulement la configuration générale des molécules, mais encore de préciser certains cas particuliers de leurs structures. Cependant, aussi bien la méthode d'hybridation que la méthode VSEPR sont des méthodes de calcul approchées. Aussi ni l'une ni l'autre ne sauraient dans tous les cas décrire convenablement la configuration géométrique des molécules. Dans la plupart des cas les deux méthodes conduisent à des résultats analogues, conformes aux données expérimentales. Dans ce dernier cas les conclusions théoriques prennent toute leur valeur.

**44. Liaisons polycentrées.** A mesure que se développait la méthode des liaisons de valence, on constatait que dans certains cas tous les schémas de valence que l'on pouvait concevoir pour une molécule donnée ne concordaient pas avec ses propriétés déterminées par l'expérience ; les propriétés réelles de la molécule apparaissaient comme intermédiaires entre toutes celles que laissaient prévoir les différents schémas de constitution. Dans ces cas la structure de la molécule se laisse décrire par la superposition de plusieurs schémas de valence — c'est la *méthode de superposition de schémas de valence*.

Considérons, par exemple, la configuration électronique de l'acide nitrique $HNO_3$. Dans cette molécule l'atome d'hydrogène est lié à l'atome d'oxygène par une liaison de covalence

$$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot$$

L'atome d'oxygène utilise son électron célibataire resté disponible pour établir une liaison de covalence avec l'atome d'azote:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:\dot{\underset{..}{N}}\cdot$$

L'atome d'azote utilise lui aussi ses deux électrons célibataires pour établir deux liaisons de covalence avec le deuxième atome d'oxygène:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:\underset{..}{N}::\ddot{\underset{..}{O}}$$

Après cela l'atome d'azote possède encore une paire électronique non partagée, ce qui lui permet, jouant le rôle de donneur d'électrons, d'établir encore une liaison de covalence suivant le mode donneur-accepteur. Dans la molécule $HNO_3$ le rôle d'accepteur revient au troisième atome d'oxygène, qui pour cela doit passer à l'état excité afin de disposer d'une orbitale $2p$ libre *:

$$\mathrm{O}\ \ 2s\,[\uparrow\downarrow]\ 2p\,[\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow] \xrightarrow{E} \mathrm{O}^*\ \ 2s\,[\uparrow\downarrow]\ 2p\,[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\ \ ]$$

On arrive ainsi au schéma de valence de la molécule d'acide nitrique:

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:\underset{..}{N}::\ddot{\underset{..}{O}}$$
$$:\ddot{\underset{..}{O}}:$$

ou encore

$$H-O-N\overset{1}{\underset{2}{\lessgtr}}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \qquad \text{(I)}$$

D'après ce dernier schéma (où les chiffres 1 et 2 dénotent les liaisons azote — oxygène) les liaisons 1 et 2 ne seraient pas équivalentes dans la molécule $HNO_3$: la liaison 1 est une liaison double et la liaison 2 est une liaison simple. Or, en réalité, ces liaisons sont équivalentes sous tous les rapports (énergie de liaison, distance internucléaire N—O, etc.). Cela signifie que l'on peut à titres égaux représenter la structure de la molécule $HNO_3$ par un schéma de valence analogue:

$$H-O-N\overset{1}{\underset{2}{\lessgtr}}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

Aucun des schémas (I) et (II) ne décrit adéquatement la structure et les propriétés de la molécule d'acide nitrique; la structure réelle de cette molécule est intermédiaire entre les schémas (I) et (II) et peut être considérée comme résultat de leur superposition.

---

* Dans le cas considéré l'excitation de l'atome donne lieu non pas au découpage d'une paire électronique comme dans les cas considérés ci-dessus (§ 40), mais au transfert d'un électron célibataire sur une orbitale déjà occupée par un autre électron célibataire. Ce transfert exige une dépense d'énergie. Rappelons que la loi de Hund (cf. § 31) n'interdit pas l'existence de tels états excités, mais elle indique seulement que ces états excités sont moins stables que l'état fondamental non excité de l'atome.

Il ne faut cependant pas en conclure que l'acide nitrique pourrait exister réellement sous deux formes différentes (I) et (II). La description de la molécule $HNO_3$ par plusieurs schémas de valence signifie simplement qu'aucun de ces schémas pris séparément n'est adéquat à la structure électronique réelle de cette molécule.

On peut donner une idée plus exacte de la distribution des électrons dans la molécule d'acide nitrique à l'aide du schéma

$$H-O-N\begin{matrix}\overset{1}{\diagup\!\!\!\cdot} O \\ \underset{2}{\diagdown\!\!\!\cdot} O\end{matrix}$$

Les traits en pointillé servent à indiquer que l'une des paires électroniques partagées n'appartient en totalité ni à la liaison 1 (schéma I), ni à la liaison 2 (schéma II), étant également répartie entre elles. Autrement dit, cette paire électronique est commune non pas à deux, mais à trois atomes — à l'atome d'azote et à deux atomes d'oxygène. La liaison établie possède donc non pas deux, mais *trois centres*.

La configuration électronique de l'ion $CO_3^{2-}$ peut être représentée par trois schémas de valence différents:

$$O=C\begin{matrix}\diagup O^- \\ \diagdown O^-\end{matrix} \qquad {}^-O-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown O^-\end{matrix} \qquad {}^-O-C\begin{matrix}\diagup O^- \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

Tous ces schémas indiquent que les différentes liaisons carbone — oxygène ne sont pas équivalentes. En réalité les trois liaisons C—O de l'ion $CO_3^{2-}$ sont équivalentes, de sorte que la structure réelle de cet ion peut être considérée comme résultat de la superposition de ces trois schémas de valence, ce qui s'exprime par

$$\left[O=C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\cdot O \\ \diagdown\!\!\!\cdot O\end{matrix}\right]^{2-}$$

Les traits en pointillé ont la même signification que ci-dessus: l'une des paires électroniques partagées est uniformément répartie entre les trois liaisons C—O; elle est donc commune aux quatre atomes de l'ion $CO_3^{2-}$; la liaison de covalence correspondante comporte *quatre centres*.

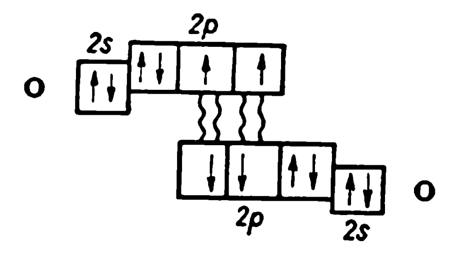
D'autres exemples de liaisons polycentrées sont fournis par la molécule de benzène (§ 167) et la molécule de diborane (§ 217).

Comme nous l'avons signalé au § 38, une des hypothèses de la méthode des liaisons de valence est que toutes les liaisons chimiques se rapportent à deux centres. Les exemples ci-dessus montrent bien qu'il est souvent plus correct de considérer que les liaisons à deux électrons sont en fait polycentrées.

**45. La méthode des orbitales moléculaires.** Nous venons de voir que la méthode des liaisons de valence a à son actif l'explication de l'aptitude des atomes à établir un nombre déterminé de liaisons de covalence, une interprétation de leur caractère directionnel et en plus elle fournit une description convenable de la constitution et des propriétés d'un grand nombre de molécules. Cependant il existe des cas où cette méthode n'arrive pas à expliquer la nature des liaisons établies ou bien elle conduit à une description inadéquate des propriétés des molécules.

Ainsi, selon la théorie des liaisons de valence, toutes les liaisons de covalence sont assurées par une paire électronique partagée. Or, dès la fin du XIXe siècle, on avait établi l'existence de l'ion moléculaire d'hydrogène $H_2^+$ doué d'une stabilité assez importante; l'énergie de rupture de la liaison atteignait 256 kJ/mole. Il est clair que dans ce cas il ne peut y avoir de paire électronique, vu que l'ion $H_2^+$ ne comporte qu'un seul électron. La théorie des liaisons de valence n'arrivait pas à expliquer l'existence de l'ion $H_2^+$.

D'autre part cette théorie interprète la formation de la molécule d'oxygène $O_2$ comme résultant de l'apparition de deux paires électroniques partagées




La molécule $O_2$ ne comporterait en conséquence aucun électron célibataire; or, l'étude de ses propriétés magnétiques fait apparaître qu'elle dispose de deux électrons célibataires.

Chaque électron possédant un spin crée son propre champ magnétique dont l'orientation est déterminée par celle du spin; par suite les champs magnétiques créés par les électrons d'une paire électronique se compensent mutuellement. Ainsi les molécules ne comportant que des paires électroniques ne créent pas de champ magnétique propre, et les substances qu'elles forment sont *diamagnétiques*; un champ magnétique les repousse. Par contre les substances dont les molécules comportent des électrons célibataires possèdent un champ magnétique propre et sont dites *paramagnétiques*; un champ magnétique les attire.

L'oxygène étant une substance paramagnétique, ses molécules doivent renfermer des électrons célibataires.

La théorie des liaisons de valence n'arrive à expliquer qu'à grand'peine pourquoi la perte d'un électron peut renforcer une liaison chimique. Ainsi l'énergie de rupture d'une liaison dans la molécule $F_2$ est égale à 155 kJ/mole, tandis que dans l'ion $F_2^+$ elle atteint 320 kJ/mole. De même pour la molécule $O_2$ et l'ion $O_2^+$ cette énergie vaut respectivement 494 kJ/mole et 642 kJ/mole.

Ces différents faits ainsi que nombre d'autres trouvent une interprétation plus satisfaisante dans la *théorie des orbitales moléculaires* (*M.O.*)

Nous savons que la mécanique quantique décrit l'état d'un électron dans un atome par un ensemble d'orbitales électroniques de l'atome (nuages électroniques entourant l'atome); chacune de ces orbitales est définie par un groupe de nombres quantiques atomiques déterminés. La méthode des orbitales moléculaires part de l'hypothè-

se que dans une molécule l'état des électrons peut également être décrit par un ensemble d'orbitales électroniques moléculaires (nuages électroniques moléculaires) et qu'à chaque orbitale correspond un groupe de nombres quantiques moléculaires. De même que pour tout autre système à plusieurs électrons, le principe de Pauli s'applique aux molécules (§ 31), de sorte que chaque orbitale moléculaire ne peut comporter plus de deux électrons de spins opposés.

Le nuage électronique moléculaire peut être concentré à proximité de l'un des noyaux atomiques de la molécule; un tel électron appartient pratiquement à ce seul atome et ne participe pas à l'établissement des liaisons chimiques. Dans d'autres cas la plus grande partie des nuages électroniques est disposée dans la région de l'espace comprise entre deux noyaux atomiques, ce qui correspond à l'établissement d'une liaison bicentrée. Dans le cas le plus général un seul nuage électronique peut être commun à plusieurs atomes et participer à l'établissement d'une liaison *polycentrée*. Dans la théorie des M.O. la liaison bicentrée n'est qu'un cas particulier des liaisons polycentrées.

Le problème le plus important de la méthode des M.O. est la détermination des fonctions d'onde décrivant l'état des électrons occupant les orbitales moléculaires. Dans la variante la plus répandue de cette méthode connue sous l'abréviation « méthode L.C.A.O. » (linear combination of atomic orbitals), ce problème se résout de la manière suivante.

Posons que les orbitales électroniques des atomes entrant en interaction sont caractérisées par les fonctions d'onde $\psi_1$, $\psi_2$, $\psi_3$, . . . On suppose alors que la fonction d'onde $\psi$ décrivant une orbitale moléculaire peut être représentée par la somme

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \ldots$$

où $C_1$, $C_2$, $C_3$ sont des coefficients numériques.

Pour préciser la signification physique d'une telle approche, nous rappellerons que la fonction d'onde $\psi$ correspond à l'amplitude de l'onde caractérisant l'état de l'électron (cf. § 25). Il est bien connu que lorsque deux ondes acoustiques ou électromagnétiques entrent en interaction, leurs amplitudes s'additionnent. En écrivant la somme ci-dessus nous supposons donc que l'amplitude de l'« onde électronique » moléculaire (i.e. la fonction d'onde moléculaire) est égale à la somme des amplitudes des « ondes électroniques » atomiques (i.e. la somme des fonctions d'onde atomiques). Cependant, sous l'action des champs de force émanant des noyaux et des électrons des atomes voisins, la fonction d'onde de chaque électron de l'atome considéré se modifie par rapport à ce qu'elle était dans l'atome isolé. Dans la méthode L.C.A.O. on tient compte de cette modification en introduisant les coefficients $C_1$, $C_2$, $C_3$, etc., de sorte que pour calcu-

ler la fonction d'onde moléculaire on additionne non pas les amplitudes initiales, mais les amplitudes rectifiées: $C_1\psi_1$, $C_2\psi_2$, . . .

Voyons quelle sera la forme de la fonction d'onde moléculaire $\psi$ résultant de l'interaction des fonctions d'onde ($\psi_1$ et $\psi_2$) des orbitales 1*s* de deux atomes de même espèce. Calculons la somme $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$. Comme dans notre cas les atomes sont identiques, les coefficients $C_1$ et $C_2$ sont égaux ($C_1 = C_2 = C$), ce qui fait que nous avons

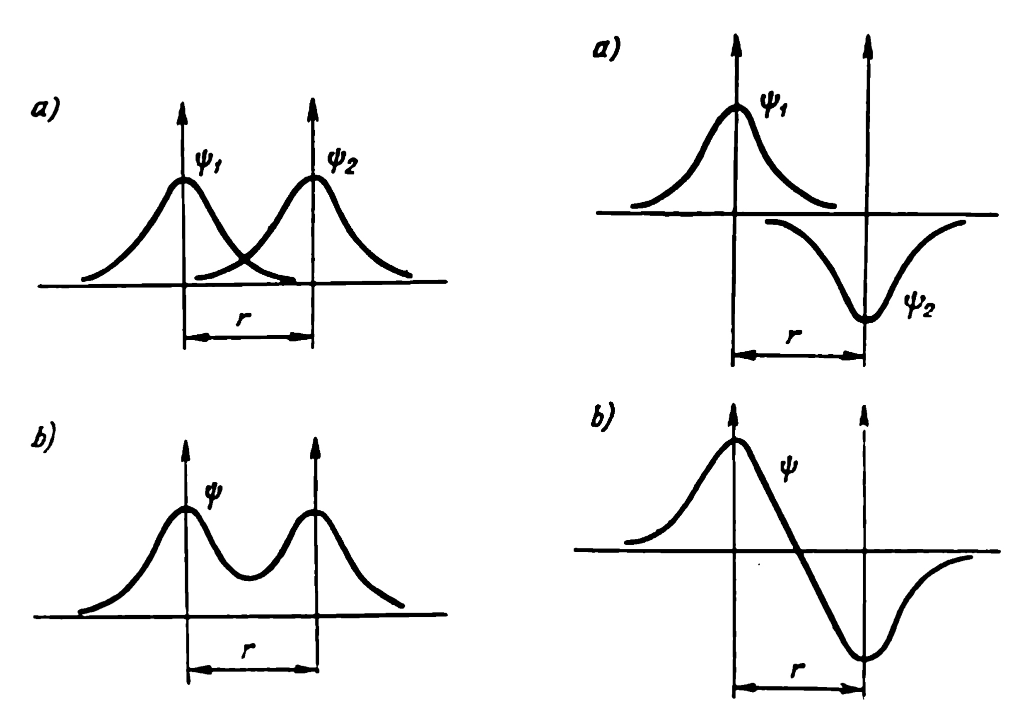



Fig. 44. Schéma illustrant la formation d'une orbitale moléculaire liante à partir d'orbitales atomiques 1*s*.

Fig. 45. Schéma illustrant la formation d'une orbitale moléculaire antiliante à partir d'orbitales atomiques 1*s*.

à calculer la somme $C(\psi_1 + \psi_2)$. Comme le facteur constant $C$ ne peut affecter la forme de la fonction d'onde moléculaire que nous cherchons à calculer, mais fait varier sa valeur absolue, on peut se contenter de déterminer la somme $(\psi_1 + \psi_2)$.

Disposons les noyaux des atomes en interaction à la même distance *r* que celle à laquelle ils se trouvent dans la molécule et représentons les fonctions d'onde des orbitales 1*s* de ces atomes (fig. 44,*a*); chacune de ces fonctions a la forme illustrée par la figure 9, *a*. Pour trouver la fonction d'onde moléculaire $\psi$, sommons les quantités $\psi_1$ et $\psi_2$, ce qui nous donne la courbe représentée sur la figure 44, *b*. Nous voyons qu'entre les noyaux la fonction d'onde moléculaire $\psi$ est plus grande que les fonctions d'onde atomique. Or le carré de la fonction d'onde caractérise la probabilité de présence de l'électron dans la région considérée, c'est-à-dire la densité du nuage électro-

nique (cf. § 25). Il s'ensuit que l'accroissement de $\psi$ par rapport aux valeurs de $\psi_1$ et de $\psi_2$ implique que la formation d'une orbitale moléculaire s'accompagne d'un accroissement de la densité du nuage électronique dans la région comprise entre les noyaux atomiques. Les noyaux atomiques portant une charge positive sont soumis aux forces d'attraction issues de cette région, ce qui correspond à l'établissement d'une liaison chimique. L'orbitale moléculaire considérée est dite *orbitale liante.*

Dans le cas considéré la région de plus grande densité électronique se trouve à proximité de l'axe de liaison, ce qui permet de rattacher l'orbitale moléculaire formée à une liaison σ. Pour cette raison l'orbitale de liaison issue de l'interaction de deux orbitales atomiques 1*s* est notée $\sigma^{l}$ 1*s*.

Les électrons se trouvant sur l'orbitale moléculaire liante sont des *électrons liants.*

Nous avons signalé au § 28 que la fonction d'onde de l'orbitale 1*s* est toujours de même signe. Pour un atome isolé on peut prendre le signe que l'on veut; aussi avons-nous admis qu'il était positif. Mais lorsque nous avons affaire à deux atomes en interaction mutuelle, les signes des fonctions d'onde de leurs orbitales 1*s* peuvent être contraires. On peut donc se trouver en présence non seulement du cas où les fonctions d'onde sont de même signe (fig. 44, *a*), mais aussi d'un cas où les fonctions d'onde des orbitales 1*s* sont de signes différents. Ce dernier cas est illustré par la figure 45, *a*: l'une des fonctions d'onde de l'orbitale 1*s* est positive et l'autre négative. L'addition de ces fonctions d'onde donne la courbe représentée sur la figure 45, *b*. L'orbitale moléculaire qui apparaît alors se caractérise dans l'espace compris entre les noyaux atomiques par une valeur absolue de la fonction d'onde, qui est plus petite que celle des atomes isolés. Il apparaît même sur l'axe de liaison un point où la valeur de la fonction d'onde et donc la valeur de son carré sont égales à zéro, ce qui correspond à une diminution de la densité du nuage électronique dans l'espace internucléaire. Il en résulte que chacun des noyaux est moins fortement attiré par cette région que par la région se trouvant au-delà des noyaux, ce qui correspond à leur répulsion mutuelle. La liaison chimique ne peut donc s'établir; l'orbitale moléculaire qui apparaît dans ce cas est appelée orbitale *antiliante* ($\sigma^{al}$1*s*) et les électrons qui l'occupent sont dits *électrons antiliants.*

Le transfert d'électrons des orbitales atomiques 1*s* sur une orbitale moléculaire liante, conduisant à l'établissement d'une liaison chimique, s'accompagne d'une libération d'énergie. Par contre le transfert des électrons sur une orbitale antiliante entraîne une dépense d'énergie. Par conséquent l'énergie des électrons occupant une orbitale $\sigma^{l}$ 1*s* est plus petite et l'énergie des électrons occupant une orbitale $\sigma^{al}$ 1*s* est plus grande que sur les orbitales atomiques 1*s*. Ces

rapports énergétiques sont illustrés par la figure 46 qui représente les orbitales originaires 1*s* de deux atomes d'hydrogène ainsi que les orbitales moléculaires $\sigma^l 1s$ et $\sigma^{al} 1s$. On peut admettre que lorsqu'un

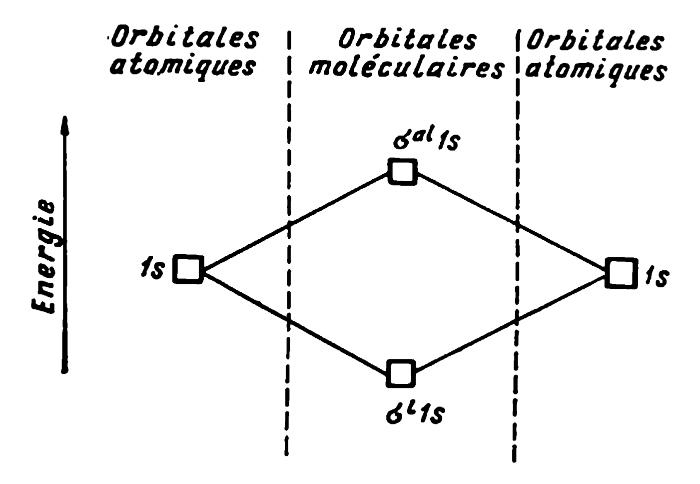



Fig. 46. Schéma énergétique de la formation d'une orbitale moléculaire par interaction des orbitales 1*s* de deux atomes identiques.

électron 1*s* passe sur une orbitale moléculaire liante, il se dégage approximativement autant d'énergie qu'il en est consommée lorsque l'électron passe sur une orbitale antiliante.

Nous savons que lorsqu'un atome se trouve dans son état le plus stable (état non excité), ses électrons occupent les orbitales d'énergie minimale. De même une molécule se trouve dans l'état le plus stable lorsque les électrons occupent des orbitales moléculaires dont l'énergie est la plus faible. Aussi, lorsque se forme la molécule d'hydrogène, les deux électrons passent de leurs orbitales atomiques 1*s* sur l'orbitale moléculaire liante $\sigma^l 1s$ (fig. 47). Conformément au principe de Pauli les électrons occupant une même OM doivent être de spins opposés. En faisant usage des notations symboliques employées pour représenter la répartition des électrons sur les orbitales atomiques et moléculaires, la formation de la molécule d'hydrogène se laisse décrire par le schéma suivant:

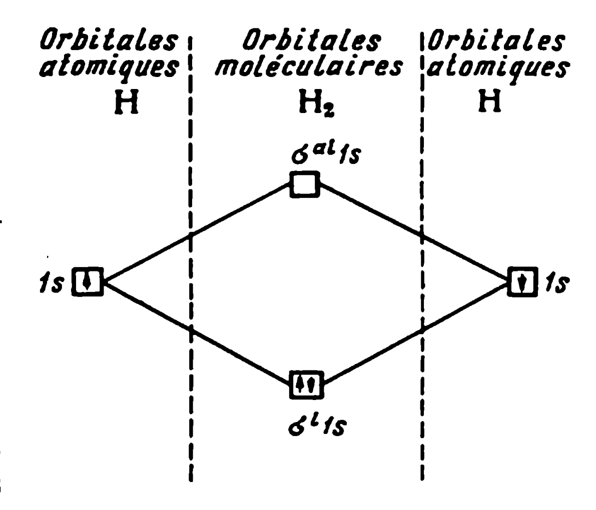



Fig. 47. Schéma énergétique de la formation d'une molécule d'hydrogène.

$$2H\ [1s^1] \rightarrow H_2\ [(\sigma^l 1s)^2] + 435\ kJ$$

Dans la méthode des liaisons de valence la multiplicité d'une liaison est déterminée par le nombre de doublets électroniques partagés: une liaison est simple lorsqu'elle ne fait intervenir qu'un seul doublet électronique partagé, elle est double lorsqu'il y a deux doublets électroniques communs, et ainsi de suite. Dans la méthode des M.O. la multiplicité d'une liaison est déterminée par le nombre d'électrons liants participant à son établissement; la mise en œuvre de deux électrons liants définit une liaison simple, quatre définissent une liaison double, et ainsi de suite. Les électrons antiliants compensent l'action d'un même nombre d'électrons liants. Si, par exemple,

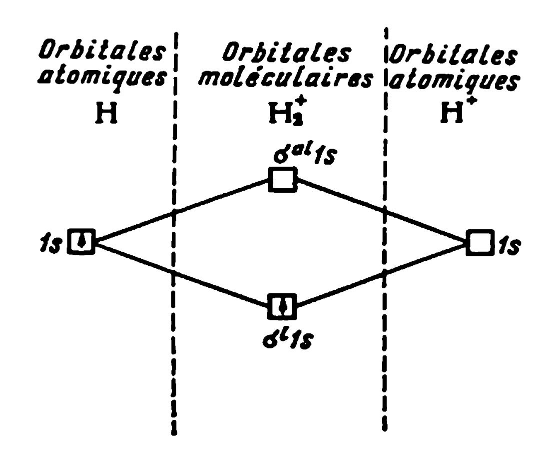



Fig. 48. Schéma énergétique de la formation de l'ion hydrogène moléculaire $H_2^+$.

Fig. 49. Schéma énergétique de la formation de l'ion hélium moléculaire $He_2^+$.

on trouve dans une molécule 6 électrons liants et 2 électrons antiliants, la différence étant égale à quatre, la liaison formée est une liaison double. Ainsi du point de vue de la méthode des orbitales moléculaires la liaison chimique établie dans une molécule d'hydrogène est une liaison simple puisqu'elle n'est formée que par deux électrons liants.

A présent nous pouvons concevoir l'existence de l'ion moléculaire stable $H_2^+$. Lorsqu'il se forme, l'unique électron passe de l'orbitale atomique $1s$ sur l'orbitale liante $\sigma^{l}1s$ avec libération d'énergie (fig. 48). ce qui se laisse représenter par le schéma:

$$H[1s^1] + H^+ \rightarrow H_2^+[(\sigma^{l}1s)^1] \qquad +259 \text{ kJ}$$

L'ion moléculaire $He_2^+$ (fig. 49) ne contient que trois électrons; selon le principe de Pauli l'orbitale moléculaire liante $\sigma^{l}1s$ ne peut contenir que deux électrons; par conséquent le troisième électron doit aller se placer sur une orbitale antiliante $\sigma^{al}1s$. La différence entre le nombre d'électrons liants et antiliants étant égale à un, l'ion $He_2^+$ doit donc être énergétiquement stable. En effet, l'existence de cet ion a été confirmée par l'expérience et on a déterminé l'énergie

libérée par sa formation:

$$He[1s^2] + He^+[1s^1] \rightarrow He_2^+[(\sigma^l 1s)^2(\sigma^{al} 1s)^1] \qquad +293 \text{ kJ}$$

La molécule hypothétique $He_2$ doit par contre être énergétiquement instable, puisque de ses quatre électrons deux électrons doivent occuper une orbitale moléculaire liante et deux autres une orbitale antiliante. La formation de cette molécule ne s'accompagne donc d'aucune libération d'énergie, aussi n'a-t-on pas réussi à déceler l'existence de molécules $He_2$.

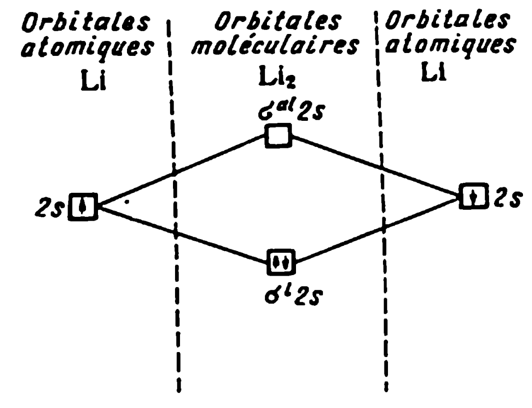



Fig. 50. Schéma énergétique de la formation de la molécule $Li_2$.

Dans les molécules des éléments de la deuxième période les orbitales moléculaires apparaissent par interaction des orbitales atomiques $2s$ et $2p$; la participation des électrons $1s$ de la couche interne à la formation des liaisons chimiques y est négligeable. La figure 50 représente le schéma énergétique de la formation de la molécule $Li_2$: on y trouve deux électrons liants, ce qui correspond à une liaison simple. Dans la molécule $Be_2$ le nombre d'électrons liants est égal au nombre d'électrons antiliants, de sorte que cette molécule est aussi instable que $He_2$. En effet on n'a pas décelé l'existence de molécules $Be_2$.

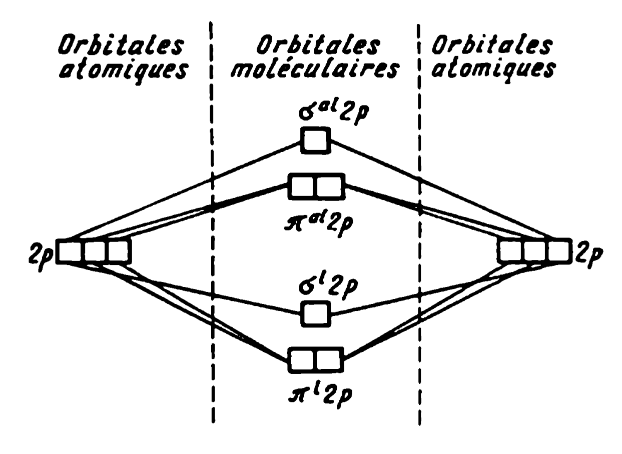



Fig. 51. Schéma énergétique de la formation des orbitales moléculaires par interaction des orbitales $2p$ de deux atomes identiques.

La figure 51 représente le schéma de formation des orbitales moléculaires résultant de l'interaction des orbitales atomiques $2p$. Les six orbitales atomiques $2p$ donnent six orbitales moléculaires dont trois sont liantes et trois antiliantes. Une orbitale liante ($\sigma^l 2p$) et une orbitale antiliante ($\sigma^{al} 2p$) sont du type $\sigma$, puisqu'elles résultent de l'interaction des orbitales atomiques $2p$ orientées le long de l'axe de liaison. Les deux autres orbitales liantes ($\pi^l 2p$) et les deux orbitales antiliantes ($\pi^{al} 2p$) proviennent de l'interaction des orbitales $2p$ orthogonales à l'axe de liaison; elles sont du type $\pi$. La figure 52 donne le schéma d'occupation des OM dans la molécule

d'azote $N_2$. Les orbitales moléculaires doivent assimiler les six électrons $2p$ des deux atomes d'azote. Ces électrons viennent occuper les trois orbitales liantes, tandis que les antiliantes demeurent vacantes. Dans la molécule $N_2$ le nombre total d'électrons liants est égal à six, ce qui implique une triple liaison.

Fig. 52. Schéma énergétique de la formation de la molécule d'azote $N_2$.

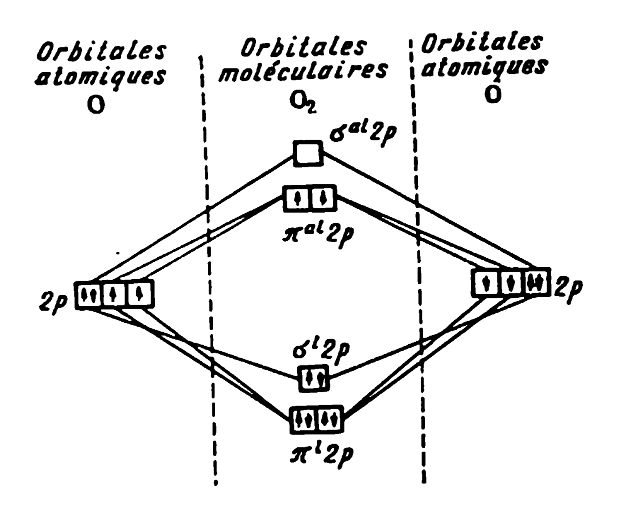



Fig. 53. Schéma énergétique de la formation de la molécule d'oxygène $O_2$.

Dans la molécule d'oxygène $O_2$ (fig. 53) les liaisons chimiques sont assurées par les quatre électrons $2p$ de chacun des atomes; les orbitales moléculaires doivent donc être occupées par huit électrons; six électrons se placent sur trois orbitales liantes et les deux autres sur les orbitales antiliantes $\pi^{al}$ $2p$. La différence entre les nombres d'électrons liants et antiliants est égale à quatre et la liaison qui s'établit est une liaison double. Les deux orbitales $\pi^{al}$ $2p$ sont énergétiquement équivalentes et les électrons doivent s'y répartir conformément à la règle de Hund (§ 31) qui s'applique tout aussi bien aux molécules qu'aux atomes. Par suite chacune de ces orbitales est occupée par un seul électron, les deux électrons ayant leurs spins parallèles. Ce schéma représenté sur la figure 53 laisse apparaître que dans la molécule $O_2$ il y a deux électrons célibataires, ce qui implique le paramagnétisme de cette molécule. Nous avons indiqué plus haut que cette assertion est confirmée par l'expérience, ce qui montre que la méthode des OM interprète convenablement les propriétés magnétiques de l'oxygène moléculaire.

Lorsque la molécule $O_2$ se transforme en ion $O_2^+$, elle perd l'électron ayant la plus grande énergie, i.e. l'électron placé sur l'orbitale moléculaire antiliante $\pi^{al}2p$. Le nombre d'électrons antiliants étant diminué, la multiplicité de la liaison doit augmenter (la différence entre les nombres d'électrons liants et antiliants passant de quatre à cinq) et la formation moléculaire résultante doit donc deve-

nir plus stable. C'est pour cela que l'énergie de dissociation de l'ion moléculaire $O_2^+$ est plus grande que celle de la molécule $O_2$.

On applique de la même façon la méthode OM à l'étude de la formation des molécules constituées par des atomes d'espèces différentes. A titre d'exemple on a représenté sur la figure 54 le schéma énergétique de la formation de la molécule d'oxyde de carbone CO. Dans ce cas les orbitales moléculaires seront occupées par quatre électrons 2*p* de l'atome d'oxygène et deux électrons 2*p* de l'atome de carbone. Les électrons 2*p* de ces deux atomes ont des énergies différentes; comme la charge du noyau de l'atome d'oxygène est plus grande que celle du noyau de l'atome de carbone, les électrons 2*p* de l'atome d'oxygène sont plus fortement attirés par son noyau. C'est pourquoi sur le schéma de la figure 54 la position des orbitales 2*p* de l'atome d'oxygène correspond à une plus basse énergie que l'énergie des orbitales 2*p* de l'atome de carbone. Le schéma laisse voir que les six électrons intervenant dans la liaison sont répartis sur trois orbitales moléculaires liantes. Puisqu'on trouve dans la molécule CO six électrons liants et aucun électron antiliant, il doit s'y établir, comme dans la molécule d'azote (fig. 52), une liaison triple. C'est ce qui explique la similitude des propriétés de l'azote libre et de l'oxyde de carbone, par exemple les valeurs peu différentes de leurs énergies de dissociation ($N_2$ — 945 et CO — 1076 kJ/mole), de leurs distances internucléaires (respectivement de 0,110 et 0,113 nm), de leurs températures de fusion (63 et 68 K) et d'ébullition (77 et 82 K).

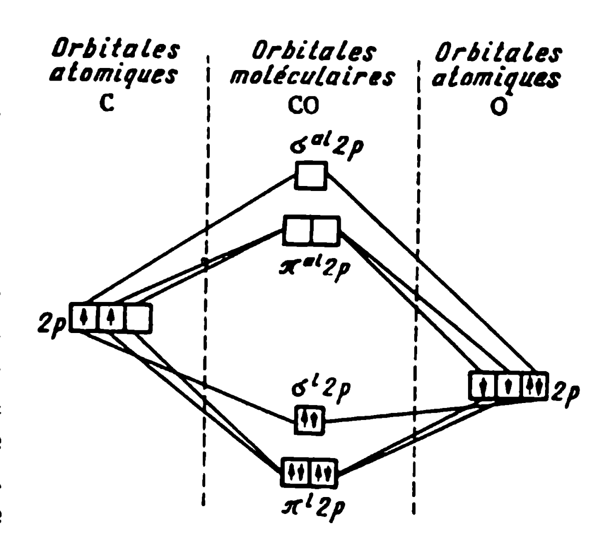



Fig. 54. Schéma énergétique de la formation de la molécule d'oxyde de carbone CO.

Ces différents exemples témoignent que la méthode des orbitales moléculaires permet d'interpréter adéquatement la structure et les propriétés des molécules pour lesquelles la méthode des liaisons de valence s'applique à grand-peine.

**46. La liaison ionique.** La liaison ionique (ou hétéropolaire) résulte d'attractions purement électrostatiques entre des ions de signes contraires. Les ions peuvent être simples, constitués par un seul atome (par exemple les cations $Na^+$, $K^+$, les anions $F^-$, $Cl^-$) ou composés, comportant plusieurs atomes (par exemple le cation $NH_4^+$, les anions $OH^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$). Les ions simples portant chacun

une charge positive se forment le plus aisément dans le cas d'éléments de faibles potentiels d'ionisation, tels les éléments métalliques des groupes I et II (voir tableaux 4 et 5). Par contre les ions simples négatifs se forment surtout à partir des atomes d'éléments typiquement non métalliques, de grande affinité électronique. Les composés à liaison ionique les plus typiques sont donc les halogénures des métaux alcalins: NaCl, CsF, etc.

La liaison ionique se distingue de la liaison de covalence par son caractère *non directionnel*. Cela tient à ce que le champ électrique des ions présente une symétrie sphérique, et que la loi de décroissance avec la distance de ce champ est indépendante de la direction. Par suite l'interaction mutuelle des ions ne dépend pas de la direction. Ainsi que nous l'avons déjà indiqué (voir fig. 29), un système constitué par deux charges de même valeur absolue mais de signes contraires crée un champ électrique dans l'espace environnant. Par conséquent deux ions de charges contraires qui se sont mutuellement attirés conservent leur aptitude à interagir par attraction électrostatique avec d'autres ions. C'est encore une distinction avec la liaison de covalence: *la liaison ionique n'est pas saturable*. Aussi un ion donné peut s'associer un nombre variable d'ions de signe contraire. Ce nombre est déterminé, d'une part, par les dimensions relatives des ions concernés et, d'autre part, par ce que les forces d'attraction mutuelle des ions de signes différents doivent prédominer sur les forces de répulsion s'exerçant entre ions de même signe.

Comme la liaison ionique n'est pas directionnelle et n'est pas saturable, les molécules ioniques ont tendance à s'associer. Aux températures élevées l'énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique prédomine sur l'énergie de leurs attractions mutuelles, de sorte qu'à l'état de vapeurs les composés ioniques existent surtout sous forme de molécules isolées. A mesure que la température baisse et que le composé passe à l'état liquide puis solide, l'association des molécules se manifeste fortement. A l'état solide tous les composés ioniques présentent des réseaux cristallins à caractère ionique et non pas moléculaire, où chaque ion est entouré de plusieurs ions de signe contraire (voir ch. V). Toutes les liaisons qu'établit l'ion considéré avec les ions voisins sont équivalentes, ce qui permet d'assimiler le cristal tout entier à une « molécule » gigantesque.

Nous avons signalé au § 33 que les atomes non métalliques se caractérisent par une affinité électronique positive: lorsque ces atomes captent un électron supplémentaire, de l'énergie est libérée. Cependant la capture d'un second électron s'accompagne d'une dépense d'énergie, de sorte que la création d'anions portant plusieurs charges excédentaires (par exemple $O^{2-}$, $N^{3-}$) est énergétiquement désavantageuse. Aussi dans des composés tels les oxydes (BaO, $Al_2O_3$, etc.) et les sulfures (ZnS, CuS), les liaisons ne sont pas « purement » ioniques et comportent toujours une composante covalente.

Par ailleurs, les anions composés portant plusieurs charges ($SO_4^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, etc.) peuvent être stables, parce que les électrons excédentaires y sont répartis entre plusieurs atomes, et la charge effective revenant à chaque atome n'excède pas une charge électronique.

Même dans des composés aussi typiquement ioniques que les halogénures des métaux alcalins, les charges positives et négatives ne sont pas entièrement séparées, en ce sens que l'électron ne passe pas tout à fait d'un atome à l'autre. Dans les cristaux de NaCl, par exemple, la charge négative effective de l'atome de chlore n'est égale qu'à 0,94 unité de charge de l'électron ; la charge positive effective de l'atome de sodium a la même valeur absolue.

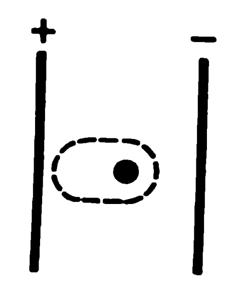


Fig. 55. Polarisation d'un ion dans un champ électrique.

Le fait que dans les composés ioniques les charges ne sont pas nettement séparées s'explique par la *polarisation* mutuelle des ions, c'est-à-dire par une influence réciproque déterminant la déformation de leurs enveloppes électroniques. La polarisation a toujours pour origine l'action d'un champ électrique (sur la figure 55, par exemple, on a représenté en pointillé la déformation de l'enveloppe électronique d'un ion sous l'action d'un champ électrique) qui déplace en sens opposés les noyaux et les cortèges électroniques des atomes. Comme tout ion crée un champ électrique puisqu'il porte une charge électrique, l'interaction des ions de signes différents entraîne leurs polarisations réciproques.

Ce sont les électrons périphériques qui subissent par polarisation le déplacement le plus notable; on peut admettre en première approximation que ce n'est que la couche périphérique qui subit une déformation. Si on fait agir un même champ électrique sur des ions différents, ils subissent des déformations inégales, ce qui signifie que la *polarisabilité* des ions dépend de leur nature. La polarisation d'un ion est d'autant plus forte que l'attraction des électrons périphériques par le noyau est plus faible ; soumis à l'action d'un champ électrique, ces ions se déforment donc fortement. Si on considère des ions de même charge et présentant des configurations semblables de leurs couches électroniques externes, la polarisabilité augmente avec le rayon ionique puisqu'alors les électrons périphériques se trouvent de plus en plus éloignés du noyau et qu'augmente le nombre de couches électroniques intermédiaires exerçant un effet d'écran ; dans ces conditions les électrons périphériques sont moins fortement attachés au noyau atomique. C'est ainsi que pour les ions des métaux alcalins la polarisabilité augmente dans l'ordre

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

De même la polarisabilité des ions halogènes varie dans l'ordre

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

Lorsqu'un atome se transforme en un ion positif, ses dimensions diminuent (cf. § 33): d'autre part, sa charge positive excédentaire s'oppose à la déformation de la couche électronique périphérique. Par contre, les ions négatifs sont toujours plus grands que les atomes neutres et les charges négatives excédentaires qu'ils portent entraînent une répulsion mutuelle des électrons, et donc leur lien avec le noyau devient plus lâche. C'est ce qui détermine une polarisabilité plus forte des anions.

Le *pouvoir de polarisation* des ions, qui est leur aptitude à exercer une action déformante sur d'autres ions, dépend lui aussi de la charge et des dimensions de l'ion. Plus la charge qu'il porte est grande, plus le champ électrique qu'il crée est intense; il s'ensuit que ce sont les ions à charges multiples qui présentent le plus fort pouvoir de polarisation. Pour la charge électrique égale, l'intensité du champ électrique créé à proximité immédiate de l'ion est d'autant plus grande que ses dimensions sont petites. En conséquence, le pouvoir de polarisation des ions de même charge et de configurations électroniques similaires diminue lorsqu'augmente le rayon ionique. Dans la séquence des cations des métaux alcalins le pouvoir de polarisation varie dans l'ordre inverse de celui de la polarisabilité:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

Nous avons dit plus haut qu'en général les anions sont plus gros que les cations, et de ce fait leur pouvoir polarisant est plus petit que celui des cations.

Ainsi, comparés aux cations, les anions sont plus fortement polarisables et ont un plus faible pouvoir de polarisation. Par conséquent, lors de l'interaction d'ions de signes contraires, ce sont les ions négatifs qui sont le plus fortement polarisés, et dans la plupart des cas on peut négliger la polarisation des ions positifs.

Le schéma de la figure 56 illustre l'influence qu'exercent sur la polarisation de l'anion ses propres dimensions, ainsi que les dimensions et la charge des cations qui se trouvent à côté.

L'effet de polarisation produit par un cation donne lieu à un déplacement du nuage électronique de l'anion (fig. 57). Tout se passe comme s'il se produit un transfert d'une partie de la charge électronique de l'anion au cation. C'est pour cela que dans les composés ioniques les charges effectives que portent les atomes sont inférieures à l'unité de la charge d'un électron. La figure 57 montre également que par suite de la polarisation les nuages électroniques du cation et de l'anion ne sont qu'imparfaitement séparés et se recouvrent partiellement, ce qui entraîne que cette liaison n'est pas purement ionique,

mais covalente fortement polarisée. On peut considérer la liaison ionique non comme un type de liaison bien particulier, mais comme le cas limite d'une liaison de covalence très fortement polarisée.

La polarisation des ions exerce une influence notable sur les propriétés des composés qu'ils forment. En effet, plus la polarisation

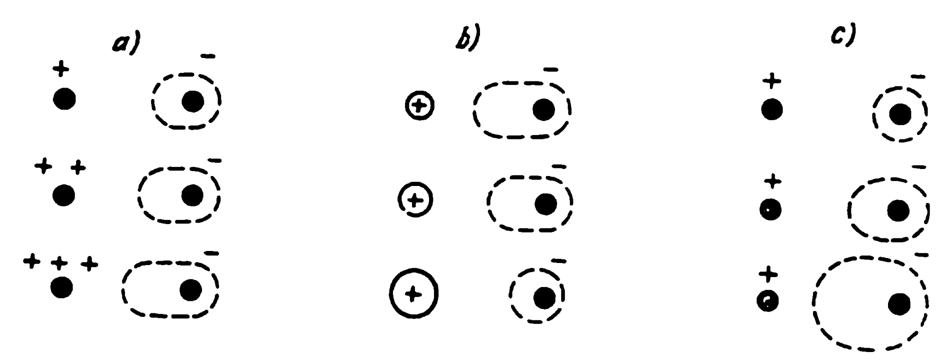



Fig. 56. Schéma illustrant l'influence qu'exercent sur la polarisation des ions négatifs:

a — la charge de l'ion positif; b — la dimension de l'ion positif; c — la dimension de l'ion négatif.

est forte, plus le caractère covalent de la liaison est marqué, et elle se répercute sur le degré de dissociation des sels en solution aqueuse. Ainsi, le chlorure de baryum $BaCl_2$ est un électrolyte fort (cf. § 84) qui en solution aqueuse se dissocie pratiquement en totalité en ions, tandis que le chlorure de mercure $HgCl_2$ ne se dissocie pratiquement pas en solution aqueuse. Cela tient à ce que l'ion $Hg^{2+}$ a un rayon ionique (0,112 nm) beaucoup plus petit que celui de l'ion $Ba^{2+}$ (0,138 nm) et possède de ce fait un important pouvoir de polarisation.

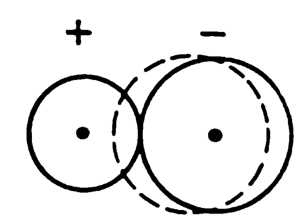


Fig. 57. Déplacement du nuage électronique de l'anion dû à la polarisation.

La position du nuage électronique déformé est indiquée en pointillé.

C'est l'ion hydrogène $H^+$ qui exerce une action polarisante particulièrement forte, car il se distingue de tous les autres ions par des dimensions beaucoup plus faibles et ne possède aucun électron. N'étant soumis à aucune répulsion de la part des anions, il peut donc s'en approcher à très faible distance et pénétrer fort avant dans les cortèges électroniques des anions en les déformant fortement. Ainsi le rayon de l'ion $Cl^-$ est égal à 0,181 nm, et la distance entre les noyaux des atomes de chlore et d'hydrogène dans la molécule HCl n'est que de 0,127 nm. Nous verrons plus tard que nombreux sont les acides qui, par certaines propriétés (stabilité, aptitude à la dissociation en solution aqueuse, pouvoir oxydant), se distinguent fortement des sels qu'ils forment. Une des causes de cette différence de propriétés tient justement au grand pouvoir de polarisation de l'ion hydrogène.

**47. La liaison hydrogène.** Dès le XIX[e] siècle, on avait remarqué que les composés dans lesquels l'atome d'hydrogène est directement lié à un atome de fluor, d'oxygène ou d'azote, présentent des propriétés anomales, dont les températures de fusion et d'ébullition. En règle générale, lorsque l'on considère une série homologue de composés des éléments d'un sous-groupe donné, les températures de fusion et d'ébullition augmentent à mesure que croît la masse atomique de l'élément. On interprète ce comportement par une intensification de l'attraction mutuelle des molécules, déterminée par la croissance des dimensions des atomes et par la croissance des forces de dispersion qui renforcent les interactions mutuelles (cf. § 48). C'est ainsi que dans la série HCl — HBr — HI les températures de fusion sont respectivement égales à —114,2, —86,9 et —50,8 °C. On observe une variation analogue pour la série $H_2S$ — $H_2Se$ — $H_2Te$. Les figures 58 et 59 montrent cependant que HF et $H_2O$ ont des températures de fusion et d'ébullition anomalement hautes.

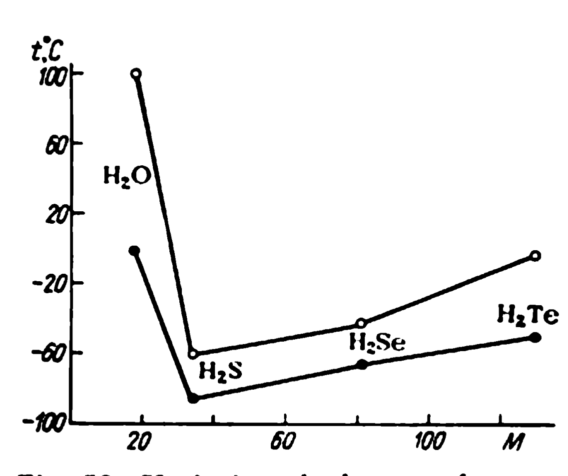



Fig. 58. Variation de la température de fusion (●) et de la température d'ébullition (○) de composés hydrogénés des éléments du sous-groupe principal du groupe VI en fonction de la masse moléculaire.

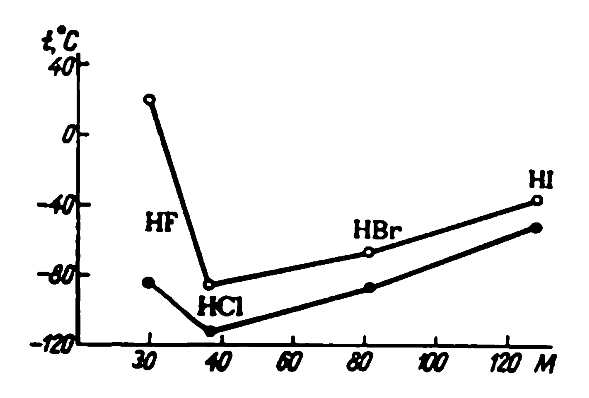



Fig. 59. Variation de la température de fusion (●) et de la température d'ébullition (○) des composés hydrogénés des halogènes en fonction de la masse moléculaire.

Actuellement on attribue ces particularités, ainsi que d'autres de ces composés, à l'aptitude que possède l'atome d'hydrogène lié à un atome d'un élément fortement électronégatif d'établir encore une liaison avec un autre atome de même espèce. Cette liaison est appelée *liaison hydrogène*.

En première approximation on explique l'établissement d'une liaison hydrogène par l'action de forces électrostatiques. C'est ainsi que lors de la formation d'une liaison covalente polarisée entre l'atome d'hydrogène et l'atome de fluor, qui est fortement électronégatif, le nuage électronique de l'atome d'hydrogène est fortement déplacé vers l'atome de fluor. Ce dernier acquiert ainsi une charge effective négative importante et le noyau d'hydrogène (le proton) est presque

entièrement dépouillé de son nuage électronique du côté opposé à celui où se trouve l'atome de fluor. Entre le proton et l'atome de fluor chargé négativement d'une molécule HF, se trouvant à proximité, peut s'exercer une attraction électrostatique qui conduit à l'établissement d'une liaison hydrogène. L'apparition de cette liaison est déterminée par ce que l'ion hydrogène (proton), étant de très petites dimensions et démuni de couches électroniques internes, qui dans tous les autres cations subissent une répulsion de la part d'atomes portant une charge négative, peut pénétrer dans les couches électroniques d'autres atomes.

L'établissement d'une liaison hydrogène par interaction de deux molécules HF peut être représenté par le schéma

$$\overset{+}{H}-\overset{-}{F}+\overset{+}{H}-\overset{-}{F} \longrightarrow \overset{+}{H}-\overset{-}{F}\cdots\overset{+}{H}-\overset{-}{F} \quad (134^\circ)$$

Le pointillé représente la liaison hydrogène et les signes « + » et « — » concernent les charges effectives des atomes.

Il résulte des considérations ci-dessus que l'apparition de la liaison hydrogène est déterminée par la très forte électronégativité de l'atome lié à l'atome d'hydrogène dans une molécule. Ce n'est qu'à cette condition que le nuage électronique de l'atome d'hydrogène peut être suffisamment décentré vers l'atome auquel il est lié pour lui conférer une grande charge effective négative. Aussi la liaison hydrogène se manifeste-t-elle dans les composés des éléments les plus électronégatifs, surtout dans les composés de fluor et d'oxygène, plus faiblement dans les composés d'azote et encore plus faiblement dans les composés de chlore et de soufre.

L'énergie d'une liaison hydrogène est beaucoup plus petite que celle d'une liaison de covalence ordinaire (150 à 400 kJ/mole). Dans les composés d'azote cette énergie est d'environ 8 kJ/mole et dans ceux de fluor elle atteint 40 kJ/mole. Néanmoins cette énergie est suffisante pour donner lieu à une *association* de molécules en dimères ou en polymères pouvant exister non seulement à l'état liquide, mais même en phase de vapeur. C'est précisément l'association des molécules qui est la cause des températures de fusion et d'ébullition élevées de substances comme l'acide fluorhydrique, l'eau et l'ammoniac. D'autres particularités de ces substances, dues également à l'établissement des liaisons hydrogène et à l'association des molécules, seront décrites dans les paragraphes qui leurs sont consacrés.

L'apparition des liaisons hydrogène détermine certaines propriétés bien particulières de l'eau dont le rôle dans les processus de la nature vivante et minérale est exceptionnel. Cette liaison détermine aussi, pour une part importante, les propriétés de substances biologiques aussi importantes que les protéines et les acides nucléiques.

CHAPITRE V

# STRUCTURES DES CORPS SOLIDES ET LIQUIDES

**48. Les interactions intermoléculaires.** Lorsqu'une substance se trouve à l'état gazeux, les particules qui la constituent, que ce soient des atomes ou des molécules, se trouvent en mouvement désordonné et la plupart du temps se trouvent à grande distance les unes des autres (grande par rapport à leurs propres dimensions). Aussi les forces d'interaction mutuelles sont-elles extrêmement faibles.

La structure est toute autre lorsque la substance est dans un état *condensé* — état liquide ou solide. A l'état condensé les distances entre les particules sont petites et les forces d'interaction qui s'exercent entre elles sont grandes. Ces forces sont suffisantes pour maintenir les particules du liquide ou du solide tout près les unes des autres. A la différence des gaz les substances condensées possèdent de ce fait un volume constant à une température donnée.

Les forces d'interaction mutuelles qui retiennent les particules à proximité les unes des autres sont d'origine électrique. Mais ces forces sont essentiellement différentes suivant la nature des particules — atomes d'un élément métallique ou non métallique, ions ou molécules.

Si la substance considérée est composée d'atomes, sans être un métal, ses atomes sont généralement liés entre eux par des liaisons covalentes. Dans le cas d'un métal une partie des électrons des atomes sont collectivisés et, se déplaçant librement entre les atomes, assurent leur liaison mutuelle. Si la substance a une structure ionique, les ions qui la constituent sont maintenus côte à côte par les forces d'attraction électrostatique. Nous avons exposé la nature des liaisons covalentes et ioniques au ch. IV; la liaison agissant entre les particules du métal sera décrite au ch. XVI. Dans les substances présentant une structure moléculaire se manifeste l'interaction *intermoléculaire*.

Les forces intermoléculaires appelées aussi forces de Van der Waals sont plus faibles que les forces covalentes, mais se manifestent à des distances plus grandes. L'existence de ces forces est déterminée par des interactions dipolaires, mais l'apparition des dipôles eux-mêmes résulte dans différentes substances de mécanismes différents.

Dans le cas où la substance est constituée de molécules polaires, telles que $H_2O$ ou HCl, à l'état condensé, les dipôles des molécules contiguës s'alignent de manière à ce que les pôles de signes contraires se succèdent, ce qui détermine leur attraction mutuelle. Ce type d'interaction des molécules est appelé interaction *d'orientation*. L'agitation thermique des molécules s'oppose à leur alignement, de sorte que l'effet d'alignement diminue à mesure que la température s'élève.

Dans le cas de substances constituées par des molécules non polaires mais polarisables ($CO_2$ par exemple), on observe l'apparition de dipôles *induits*. En règle générale, les dipôles apparaissent du fait que chaque atome crée autour de soi un champ électrique qui exerce une action polarisante sur l'atome avoisinant appartenant à une autre molécule. Cette molécule, se trouvant polarisée, acquiert un dipôle induit qui exerce une action polarisante sur le plus proche atome d'une autre molécule. Par suite les molécules s'attirent mutuellement. Cette interaction *par induction de dipôle* s'observe également dans les substances à molécules polaires, mais elle est généralement beaucoup plus faible que l'interaction d'orientation.

Enfin, le mouvement des électrons dans les atomes et les oscillations des noyaux, déterminant une variation continue des positions réciproques des électrons et des noyaux atomiques, font apparaître des dipôles instantanés. On démontre en mécanique quantique que ces dipôles apparaissent dans les corps solides et liquides de façon cohérente et de telle sorte que les parties des molécules qui se trouvent côte à côte portent des charges de signes contraires et de ce fait s'attirent mutuellement. Cet effet qui porte le nom d'interaction *de dispersion* se manifeste dans toutes les substances à l'état condensé. C'est cet effet qui conditionne notamment la liquéfaction des gaz rares aux basses températures.

L'importance relative de ces différentes forces intermoléculaires dépend du caractère polaire et de la polarisabilité des molécules des substances. Plus le caractère polaire des molécules est marqué, plus les forces d'orientation sont grandes. Plus l'atome est déformable et ses électrons sont faiblement attachés à l'atome, ce qui implique que les dimensions de l'atome sont grandes, plus les forces de dispersion sont importantes. Par suite, l'interaction de dispersion croît dans une série de substances homologues avec les dimensions des atomes constituant les molécules de ces substances. Ainsi, par exemple, dans l'acide chlorhydrique HCl, les forces de dispersion assument jusqu'à 81 % des interactions intermoléculaires, dans HBr elles atteignent 95 % et dans HI 99,5 %. Les forces d'induction sont presque toujours faibles.

**49. La structure cristalline des solides.** A l'état solide la majorité des substances présentent une structure cristalline. Il est facile

de s'en rendre compte en examinant la surface de fracture d'un corps solide (par exemple le sucre, le soufre, les métaux) ; on y discerne généralement des facettes de cristallites différemment orientées qui, réfléchissant différemment la lumière, ont un éclat scintillant. Si la taille des cristallites est trop petite pour être discernée à l'œil nu, on peut les déceler au microscope.

Chaque substance forme des cristaux ayant une forme bien déterminée. Le chlorure de sodium forme des cristaux en forme de cubes (fig. 60, *a*), les aluns forment des cristaux ayant la forme d'octaèdres (fig. 60, *b*), les cristaux du nitrate de sodium sont des prismes (fig. 60, *c*), etc. La forme des cristaux est une des propriétés caractéristiques de toute substance.

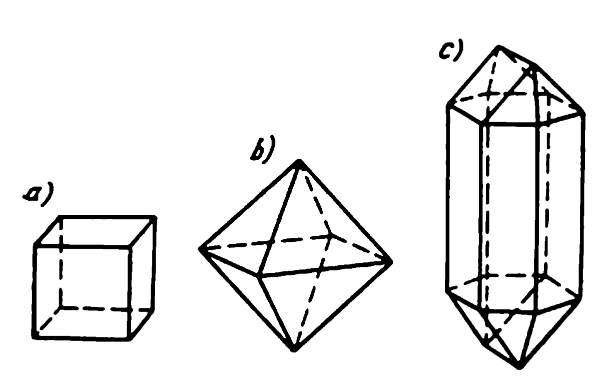


Fig. 60. Formes des corps cristallins: a) chlorure de sodium; b) alun; c) nitrate de sodium.

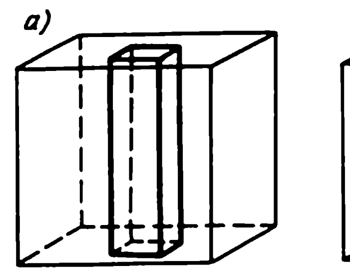
On classe les formes cristallines d'après leurs propriétés de symétrie. Le lecteur trouvera dans les cours de cristallographie une classification des éléments de symétrie des polyèdres ; indiquons simplement que toute la multitude des formes cristallines se laisse ramener à sept *systèmes cristallins* que l'on subdivise encore en classes. Un grand nombre de corps solides dont le fer, le cuivre, le diamant, le chlorure de sodium forment des cristaux appartenant au système *cubique*. Les formes extérieures les plus simples de ces cristaux sont le cube, l'octaèdre, le tétraèdre. Le magnésium, le zinc, la glace, le quartz cristallisent dans le système hexagonal. Les formes les plus répandues des cristaux de ce système sont le prisme et la bipyramide *hexagonaux*.

Les cristaux naturels et les cristaux produits artificiellement n'ont que rarement des formes extérieures identiques aux formes théoriques. Lorsqu'une substance fondue se solidifie, les cristaux formés se soudent les uns aux autres, ce qui altère leurs formes qui manquent alors de régularité. Lors de la précipitation d'une solution sursaturée, on obtient également des cristaux de formes irrégulières par suite de leur croissance irrégulière dans les conditions imposées.

Néanmoins, quelles que soient les distorsions que subit la forme du cristal au cours de sa croissance, les angles que forment entre elles les faces cristallines contiguës dans tout cristal d'une substance donnée sont constants. C'est l'expression d'une des lois fondamentales de la cristallographie — la *loi de constance des dièdres*. Connaissant les angles dièdres que l'on trouve dans un cristal, on arrive à déterminer le système et la classe de ce cristal.

La forme des cristaux n'est pas le seul trait distinctif des corps cristallins. Bien que les corps cristallins soient parfaitement homogènes, nombre de leurs propriétés physiques, par exemple la résistance, la conductibilité calorifique, le comportement vis-à-vis de la lumière, dépendent souvent de la direction de long de laquelle ces propriétés sont mesurées dans un cristal. Cette propriété importante des corps cristallins se nomme l'*anisotropie*.

Découpons, par exemple, dans des cristaux cubiques de sel gemme le long de deux directions différentes deux barreaux de même section (fig. 61) et déterminons leur résistance à la rupture. Nous constaterons que pour provoquer la rupture du deuxième barreau nous devons appliquer une force 2,5 fois plus grande que celle requise pour rompre le premier barreau. Il en résulte que les cristaux de sel gemme présentent le long des directions perpendiculaires aux faces du cube une résistance 2,5 fois plus faible que le long d'une diagonale du cube.



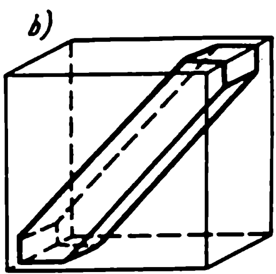




Fig. 61. Barreaux découpés dans un cristal de sel gemme:

*a* — le long d'une direction perpendiculaire aux faces du cube; *b* — le long de la diagonale de l'une des faces du cube.

Nombreux sont les cristaux où la résistance à la rupture est très différente suivant les directions; lorsqu'on les soumet à un choc, ils se fendent le long de plans perpendiculairement auxquels leur résistance à la rupture est la plus faible. Cette propriété des cristaux est l'aptitude au *clivage*. Un exemple caractéristique de l'aptitude au clivage est fourni par les cristaux de mica, qui se fendent en plaquettes extrêmement minces.

**50. Structure interne des cristaux.** On soupçonnait depuis longtemps que la forme extérieure des cristaux reflète les particularités de leurs structures internes et résulte d'un arrangement régulier des particules qui les constituent — molécules, atomes ou ions. Cet arrangement des particules peut être représenté par le *réseau cristallin* qui est une carcasse spatiale imaginaire, construite par des droites qui se coupent. Aux points d'intersection de ces droites que l'on nomme *nœuds*, se trouvent les centres des particules constituant le cristal.

Ce n'est qu'au XX$^{e}$ siècle que l'on commença à étudier la structure interne des cristaux en mettant en œuvre la diffraction des rayons X, découverte en 1912, qui est la base de lar adiocristallographie.

Lorsqu'on fait tomber sur la face d'un cristal un pinceau monochromatique de rayons X (de même longueur d'onde), la majeure partie du faisceau traverse le cristal, mais une partie en est réfléchie. Cette partie des rayons incidents est réfléchie par les plans réticulaires formés dans le cristal par l'arrangement des particules définissant le réseau cristallin d'une substance donnée. Ces plans se comportent comme les traits d'un réseau de diffraction; les distances de sépa-

ration de ces plans étant peu différentes de la longueur d'onde des rayons X, les rayons réfléchis par des plans parallèles interfèrent entre eux. Pour des valeurs déterminées de l'angle d'incidence du faisceau sur la face du cristal, le rayon réfléchi se trouve amplifié; en l'enregistrant sur une plaque photographique on obtient le diagramme de diffraction du cristal (*radiogramme*). Connaissant la longueur d'onde des rayons X, le déchiffrage du diagramme de diffraction permet de déterminer pour ce cristal les distances interréticulaires, ou ce qui revient au même, les distances entre les centres des atomes (ou des ions) voisins.

La radiocristallographie est le principal outil d'étude de la structure des corps solides. Dans certains cas on fait appel à la diffraction des électrons (électronographie) ou des neutrons. Grâce aux procédés de la radiocristallographie on connaît aujourd'hui la structure cristalline de plusieurs dizaines de milliers de substances minérales et organiques présentant un intérêt scientifique ou industriel. On a enregistré de grands succès dans le déchiffrage des structures de corps importants pour la biologie (l'hémoglobine, par exemple). La mise en œuvre de la radiocristallographie permet aujourd'hui de déterminer la structure moléculaire des substances dont dépend l'hérédité des organismes vivants.

Suivant la nature des particules occupant les nœuds du réseau cristallin ainsi que la nature des forces d'interaction s'exerçant entre elles dans le cristal, on distingue les réseaux moléculaires, atomiques, ioniques et métalliques.

Dans les nœuds d'un réseau *moléculaire* on trouve des molécules liées par des forces intermoléculaires. Dans les nœuds d'un réseau *atomique* on trouve des atomes entre lesquels s'exercent des liaisons de covalence. Dans les nœuds des réseaux *ioniques* on trouve alternativement des ions portant des charges positives et négatives; ils sont liés les uns aux autres par des forces d'attraction électrostatiques. Enfin, dans les nœuds d'un réseau *métallique* se trouvent les atomes du métal et entre eux se déplacent librement des électrons appartenant en commun à l'ensemble des atomes. On trouvera une étude des réseaux métalliques au chapitre XVI.

Les substances à liaisons covalentes forment des réseaux moléculaires et atomiques; les composés ioniques forment des réseaux ioniques et les métaux et leurs alliages forment des réseaux métalliques.

Il existe relativement peu de substances à réseaux atomiques: ce sont notamment le diamant, le silicium et quelques composés inorganiques. Ces substances présentent une grande dureté, des points de fusion élevés et sont pratiquement insolubles dans tous les solvants. Ces propriétés sont déterminées par la solidité des liaisons de covalence.

Il existe par contre beaucoup de substances formant des cristaux à réseaux moléculaires. Ce sont les corps non métalliques, exception faite du carbone et du silicium, tous les composés organiques à liaisons non ioniques et un grand nombre de composés minéraux. Les

forces intermoléculaires étant beaucoup plus faibles que les forces covalentes, les cristaux moléculaires ont une faible dureté, des points de fusion peu élevés et sont volatils.

La majorité des sels et certains oxydes forment des cristaux à réseaux ioniques. La solidité des réseaux ioniques est intermédiaire entre celles des réseaux atomiques et moléculaires; les températures de fusion des composés ioniques sont assez hautes, mais ils sont peu volatils.

Il existe des substances cristallines où l'interaction entre les particules fait intervenir deux types de forces de liaison. Ainsi, dans le graphite les atomes de carbone sont liés suivant certaines directions par des forces covalentes et suivant d'autres par des forces de liaison métallique. Aussi peut-on considérer le réseau cristallin du graphite simultanément comme un réseau atomique et comme un réseau métallique. Dans un grand nombre de composés minéraux tels que BeO, ZnS, CuCl, la liaison entre les particules occupant les nœuds du réseau cristallin est en partie ionique et en partie covalente; leurs réseaux cristallins sont donc intermédiaires entre le réseau ionique et le réseau atomique.

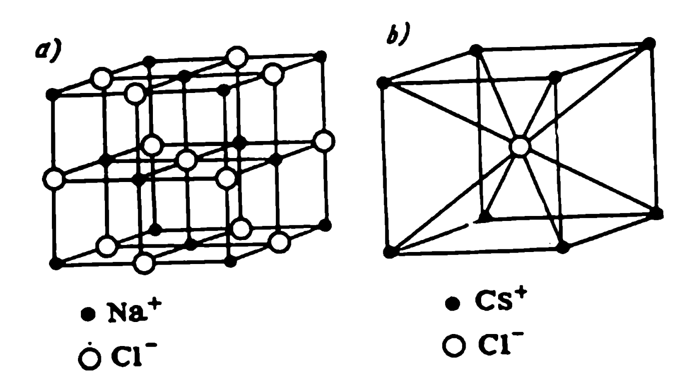



Fig. 62. Réseaux cristallins du chlorure de sodium (*a*) et du chlorure de césium (*b*)

Les réseaux cristallins de différentes substances se distinguent les uns des autres non seulement par la nature des particules qui les constituent, mais encore par leur arrangement spatial, c'est-à-dire par leurs structures cristallines. Tout réseau peut être défini à partir de sa *maille élémentaire* qui est le plus petit volume cristallin présentant toutes les particularités de la structure d'un réseau considéré (fig. 62). L'examen de la figure 62 laisse voir que dans le cristal de NaCl chaque ion est entouré par 6 ions voisins de signe contraire, et dans le cristal de CsCl par huit ions. Ce nombre de plus proches voisins d'une particule donnée est sa *coordinence*. Ainsi la coordinence (ou le nombre de coordination) des ions $Na^+$ et $Cl^-$ dans le cristal de NaCl est égale à 6 et celle des ions $Cs^+$ et $Cl^-$ dans le cristal

de CsCl est égale à 8. Dans les cristaux de ces sels ainsi que dans d'autres toutes les liaisons de chaque ion avec les ions voisins portant des charges de signe contraire sont parfaitement équivalentes. Il en résulte que la notion de molécules ne peut être appliquée aux corps cristallins à liaison ionique. Il en est de même des cristaux de structure atomique ou de structure mixte iono-covalente. Dans les cristaux de diamant, de carbure de silicium SiC, ayant des réseaux atomiques, ou dans les cristaux de structure iono-covalente comme ZnS et $Al_2O_3$, toutes les liaisons qu'établit un atome avec ses plus proches voisins sont équivalentes.

51. **Les cristaux réels.** La structure interne des cristaux que nous avons décrite au § 50, étant caractérisée par une périodicité spatiale parfaite des constituants, n'est somme toute qu'une idéalisation. L'étude de la structure des cristaux réels a montré que cette périodicité est toujours quelque peu perturbée par les *défauts de structure*. Le nombre et le type de défauts existant dans un cristal exercent leur influence sur certaines propriétés des corps cristallins. Dans certains cas les propriétés en sont très fortement affectées et certaines de ces propriétés présentent une grande importance pratique.

Dans les cristaux réels on trouve différents types de défauts. On les classe tout d'abord en défauts ponctuels, linéaires et bidimensionnels (de surface). Les défauts ponctuels les plus simples et les plus importants tout à la fois sont les nœuds non occupés du réseau, appelés *lacunes*, et les atomes interstitiels. L'apparition de ces défauts résulte de ce que certains atomes ou ions du réseau peuvent avoir momentanément une énergie beaucoup plus grande que l'énergie moyenne correspondant à la température du cristal. Ces atomes oscillent alors plus intensément que les autres et peuvent quitter leurs sites pour aller se placer dans un interstice du réseau. L'atome ayant quitté son site normal laisse derrière lui une lacune et devient un atome *interstitiel*. A tout moment, l'atome se trouvant au voisinage d'une lacune peut venir s'y loger, laissant derrière lui une nouvelle lacune. Les lacunes peuvent ainsi migrer d'un site à un autre. Les défauts ponctuels affectent fortement les propriétés des matériaux semiconducteurs.

Les défauts linéaires sont appelés *dislocations*. Le type de dislocation le plus simple est la dislocation coin. C'est la droite marquant l'arrêt d'un demi-plan réticulaire compris entre deux plans infinis. Les dislocations apparaissent aussi bien au cours de la croissance des cristaux que lors de l'application au cristal de diverses contraintes locales (mécaniques et thermiques, par exemple) (voir fig. 143). La figure 63 représente une dislocation coin (ligne *AB*) créée par glissement d'une partie du cristal sur le plan *ABCD* le long de la direction indiquée sur la figure par une flèche.

De même que les défauts ponctuels, les dislocations peuvent se déplacer à l'intérieur du cristal. La mobilité des dislocations est particulièrement grande dans les cristaux métalliques dont les propriétés mécaniques dépendent fortement de la densité des dislocations (nombre par unité de volume) et de leur aptitude à se déplacer dans le cristal (voir § 191).

Les défauts de surface, décelés sur les surfaces extérieures du cristal ou dans les joints entre les grains d'un agrégat polycristallin, sont des combinaisons d'un grand nombre de défauts ponctuels et de dislocations.

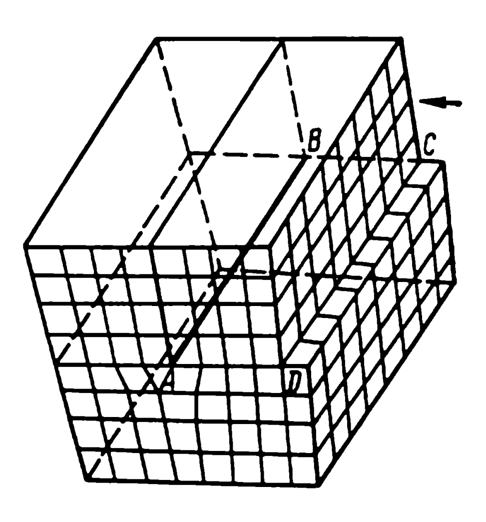


Fig. 63. Dislocation coin.

**52. Les substances amorphes.** Parmi les corps solides il en est sur les surfaces de fracture desquels on n'arrive à discerner aucun indice de structure cristalline. Si on fracture, par exemple, un verre ordinare, la surface de fracture sera parfaitement lisse et à la différence des corps cristallins elle sera délimitée non par des éléments plans, mais par des surfaces courbes. On observera les mêmes figures de fracture en brisant des blocs de goudron, de colle, etc. Cet état des substances solides est l'état *amorphe.*

La distinction entre les corps cristallins et les corps amorphes se révèle particulièrement bien lorsqu'on les chauffe. Tandis que les corps cristallins ont des températures de fusion bien déterminées et qu'ils cristallisent à ces mêmes températures, les corps amorphes n'ont pas de température de fusion définie. Lorsqu'on élève la température d'un corps amorphe, il s'ammolit, puis commence à couler et enfin se transforme en un vrai liquide. Au refroidissement il se solidifie tout aussi progressivement.

Ne possédant pas de point de fusion défini, les corps amorphes présentent une autre particularité, celle de changer progressivement de forme lorsqu'on les soumet pendant une durée assez longue à une contrainte mécanique relativement faible; ce comportement, rappelant celui des liquides, est le fluage. Ainsi, par exemple, un morceau de résine se trouvant sur une surface plane dans un local chauffé se déforme en quelques semaines en prenant la forme d'un disque.

En ce qui concerne la structure interne, les corps amorphes se distinguent des corps cristallins par les particularités suivantes. Dans un corps cristallin l'arrangement régulier des particules, défini par sa maille élémentaire, se conserve dans des régions étendues englobant tout le volume s'il s'agit d'un monocristal. Dans les corps

amorphes un arrangement régulier des particules n'embrasse que de très petites régions et dans certains même cet arrangement local n'est pas tout à fait régulier. Cette différence dans les structures internes des corps cristallins et des corps amorphes s'exprime en disant que dans les premiers on a affaire à l'*ordre à grande distance*, et dans les seconds à l'*ordre à courte distance*.

L'état amorphe est caractéristique des verres à silicate (§ 182). Certaines substances peuvent se trouver aussi bien à l'état cristallin qu'à l'état amorphe; le bioxyde de silicium $SiO_2$, par exemple, se trouve à l'état naturel aussi bien sous la forme de gros cristaux de quartz que sous une forme amorphe dans le silex. L'état cristallin étant toujours plus stable, le passage spontané d'une substance de l'état cristallin à l'état amorphe est impossible, tandis que la transformation inverse s'observe parfois. Un exemple en est fourni par l'effet de *dévitrification* qui correspond à la cristallisation spontanée du verre se produisant aux températures élevées et provoquant sa destruction.

53. **L'état liquide.** L'état liquide est un état intermédiaire entre l'état gazeux et l'état cristallin. Certaines propriétés des liquides ressemblent à celles des gaz et d'autres à celles des corps solides. Les liquides sont semblables aux gaz par leur caractère isotrope et leur aptitude à l'écoulement; cette dernière propriété détermine l'aptitude des liquides à modifier facilement leur forme extérieure. D'autre part, la grande densité et la faible compressibilité des liquides les rapprochent des corps solides.

L'aptitude des liquides à modifier aisément leur forme extérieure témoigne de l'absence de forces intermoléculaires rigides, mais leur faible compressibilité qui détermine l'invariabilité de leur volume à une température donnée indique que les forces d'interaction entre les particules, tout en n'étant pas rigides, sont néanmoins assez importantes.

Chaque état d'agrégation de la matière se trouve caractérisé par un rapport donné entre les énergies potentielle et cinétique de ses particules. Dans les solides l'énergie potentielle moyenne des particules est plus grande que leur énergie cinétique moyenne, et de ce fait les particules occupent des positions déterminées les unes par rapport aux autres et ne font qu'osciller autour de leurs positions d'équilibre. Dans les gaz l'énergie cinétique des particules est plus grande que leur énergie potentielle, de sorte que les particules s'y trouvent perpétuellement dans un état de mouvement désordonné; comme il n'y a pratiquement aucune liaison entre les particules, le gaz occupe tout le volume qui est mis à sa disposition. Dans les liquides les deux types d'énergie sont approximativement égaux, ce qui signifie que les particules, tout en étant liées les unes aux autres, ne le sont pas rigidement. Par suite les liquides s'écoulent

aisément, mais possèdent un volume constant à une température donnée.

L'étude des liquides par les procédés de détermination des structures a permis de démontrer que les liquides ont une structure analogue à celle des corps amorphes. Dans la majorité des liquides on décèle un ordre à courte distance, ce qui signifie que le nombre de particules entourant une particule donnée, ainsi que leur arrangement autour de celle-ci sont sensiblement les mêmes en tout point du liquide.

Le degré d'ordre dans la disposition des particules diffère selon les liquides et varie avec la température. A des températures ne dépassant que de peu la température de fusion d'une substance donnée la structure du liquide est fortement ordonnée. Lorsque la température augmente, l'ordre diminue de plus en plus et tend à s'identifier aux gaz. Lorsqu'on arrive à la température critique (cf. § 71), les propriétés du liquide et du gaz deviennent identiques.

Etant donné la similitude existant entre la structure des liquides et des corps amorphes, on assimile souvent ces derniers à des liquides de très grande viscosité ; on ne classe dans la catégorie des corps solides que les substances à l'état cristallin. En assimilant les corps amorphes à des liquides, on doit se rappeler que la mobilité des particules dans les corps amorphes est négligeable, comparable à celle dans les cristaux.

CHAPITRE VI

# PRINCIPALES LOIS RÉGISSANT L'ÉVOLUTION DES RÉACTIONS CHIMIQUES

**54. Les transformations d'énergie accompagnant les réactions chimiques.** Les réactions chimiques s'accompagnent d'une libération ou d'une absorption d'énergie. En règle générale, cette énergie se manifeste sous forme d'énergie thermique. Ainsi la combustion, la combinaison des métaux avec le soufre ou le chlore, la neutralisation des acides par les alcalis donnent lieu à d'importants dégagements de chaleur. Par contre, les réactions telles que la décomposition du carbonate de calcium, la formation de l'oxyde d'azote (II) à partir de l'azote et de l'oxygène, ne progressent que si on leur fournit de la chaleur et s'arrêtent aussitôt que l'apport de chaleur fait défaut. Il est clair que ces réactions n'évoluent qu'en absorbant de la chaleur fournie de l'extérieur.

Le dégagement de chaleur accompagnant l'interaction de substances différentes implique que ces substances recelaient en elles, dès avant la réaction, sous forme latente, une certaine réserve d'énergie. L'énergie existant sous forme latente dans les substances et pouvant être libérée lors des processus chimiques et de certains processus physiques (par exemple, lors de la condensation de la vapeur en liquide et de la cristallisation des liquides) est appelée *énergie interne* (voir aussi § 66).

Dans les transformations chimiques une partie seulement de l'énergie emmagasinée dans les substances se trouve libérée. En mesurant la quantité de chaleur dégagée dans une réaction chimique (*effet thermique de la réaction*) on peut estimer la variation de l'énergie emmagasinée.

Certaines réactions s'accompagnent d'une émission ou d'une absorption d'énergie rayonnante. En général, dans les cas où la réaction s'accompagne d'une émission de lumière, l'énergie interne n'est pas directement transformée en énergie lumineuse ; l'émission lumineuse est alors provoquée par la chaleur dégagée dans la réaction. Par exemple, la lumière qui apparaît lors de la combustion du charbon résulte de l'incandescence du charbon provoquée par la chaleur de combustion. On connaît cependant des processus où l'énergie interne

est transformée directement en énergie rayonnante. Ce sont les processus de *luminescence*. Les processus dans lesquels se produit une transformation réciproque de l'énergie interne et de l'énergie électrique présentent une très grande importance (cf § 98). Dans les réactions explosives l'énergie interne est transformée en énergie mécanique, en partie directement et en partie par l'intermédiaire de la chaleur dégagée dans la réaction.

Ainsi, les réactions chimiques donnent lieu à des transformations réciproques de l'énergie interne des substances réagissantes et des énergies thermique, radiante, électrique ou mécanique. Les réactions chimiques sont dites *exothermiques* ou *endothermiques* suivant qu'elles s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur.

**55. La thermochimie.** Les phénomènes énergétiques accompagnant les réactions chimiques présentent une grande importance pratique. Il est même des cas où ils sont plus importants que la formation de nouveaux corps, telles les réactions de combustion. Aussi les effets thermiques des réactions chimiques font depuis longtemps l'objet d'études approfondies. La partie de la chimie consacrée à l'étude quantitative des effets thermiques des réactions a reçu le nom de *thermochimie* (ou thermodynamique chimique).

A la fin du XVIII[e] siècle, il avait été établi que la *formation d'un composé chimique quelconque s'accompagne du dégagement (ou de l'absorption) d'une certaine quantité de chaleur; la décomposition de ce même composé met en jeu cette même quantité de chaleur*. Cette règle découle de la loi de la conservation de l'énergie et implique que plus la quantité de chaleur dégagée lors de la formation d'un corps composé est grande, plus on devra dépenser d'énergie pour provoquer sa décomposition. Il en résulte que les substances qui se forment avec une importante libération de chaleur doivent être stables et difficiles à décomposer.

Les résultats des mesures thermochimiques qui expriment les effets thermiques des réactions sont généralement rapportés à une mole de la substance formée. La quantité de chaleur dégagée lors de la formation d'une mole d'un corps composé à partir de corps simples est appelée *chaleur de formation* de ce composé. Lorsqu'on dit, par exemple, que la chaleur de formation de l'eau est égale à 285,8 kJ/mole, on sous-entend que cette quantité de chaleur est libérée lorsqu'il se forme 18 g d'eau liquide à partir de 2 g d'hydrogène et de 16 g d'oxygène.

Si un élément peut exister sous la forme de plusieurs corps simples, on fait intervenir dans le calcul des chaleurs de formation celui de ces corps simples qui présente la plus grande stabilité dans des conditions données. On pose que la chaleur de formation du corps simple le plus stable dans les conditions considérées est nulle. Les

chaleurs de formation des autres corps simples de ce même élément, jouissant d'une moindre stabilité, sont égales aux quantités de chaleur mises en jeu lorsqu'ils se forment à partir de la variété stable. Par exemple, dans les conditions usuelles, la forme d'existence stable de l'oxygène est l'oxygène moléculaire $O_2$ dont la chaleur de formation est posée égale à zéro. La chaleur de formation de l'ozone $O_3$ est égale à —142 kJ/mole, puisque la formation d'une mole d'ozone à partir de l'oxygène moléculaire absorbe 142 kJ.

On peut écrire la chaleur de réaction à la suite de l'équation chimique. Les équations chimiques où on indique la quantité de chaleur dégagée ou absorbée sont appelées *équations thermochimiques*. La valeur de la chaleur de réaction s'écrit habituellement dans le second membre de l'équation chimique avec le signe + s'il s'agit d'une réaction exothermique, et avec le signe — si la réaction est endothermique. Par exemple, la réaction de formation de l'eau liquide s'écrit:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad +571{,}6 \text{ kJ}$$

ou encore

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O \qquad +285{,}8 \text{ kJ}$$

La chaleur de formation de l'oxyde d'azote(II) est négative et égale à —90,25 kJ/mole. L'équation thermochimique correspondante s'écrira

$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad -180{,}5 \text{ kJ}$$

ou

$${}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO \qquad -90{,}25 \text{ kJ}$$

La principale caractéristique des substances combustibles est leur *chaleur de combustion*. On rapporte cette quantité également à une mole du combustible. Ainsi, en disant « la chaleur de combustion de l'acétylène est égale à 1300 kJ/mole », on sous-entend la réaction thermochimique suivante:

$$C_2H_2 + 2{}^1/_2O_2 = H_2O + 2CO_2 \qquad +1300 \text{ kJ}$$

La valeur de l'effet thermique dépend de l'espèce chimique des corps de base et des produits de la réaction, de leurs états d'agrégation et de la température. Afin de pouvoir comparer entre elles les différentes réactions chimiques d'après leurs chaleurs de réaction, on les rapporte au cas où les corps réagissants et les produits de la réaction se trouvent à une température de 25 °C *. On sous-entend également que tous les corps participant à la réaction se trouvent à l'état d'agrégation qui est stable à cette température, dite tempé-

* Toutes les valeurs des effets thermiques, y compris la chaleur de formation, sont rapportées à 25 °C.

rature standard (ou de référence). Dans le cas où on désirerait connaître la chaleur de formation d'une substance prise dans un état d'agrégation différant de l'état stable à 25 °C, on doit l'indiquer dans l'équation chimique de la réaction. On utilise alors les notations suivantes que l'on écrit à côté de la formule chimique de la substance : s — état solide, l — état liquide, g — état gazeux. Par exemple, la chaleur de formation de la vapeur d'eau est égale à 241,8 kJ/mole. L'équation thermochimique correspondante s'écrit alors

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O(g) \qquad +241{,}8 \text{ kJ}$$

Il est clair que la différence entre les chaleurs de formation de l'eau liquide (285,8 kJ/mole) et de la vapeur d'eau (241,8 kJ/mole) représente la chaleur de vaporisation d'une mole (18 g) d'eau à 25 °C.

56. **Calculs thermochimiques.** Tous les calculs thermochimiques sont fondés sur la *loi de Hess* (1840). Cette loi, qui est un cas particulier de la loi de la conservation de l'énergie, s'énonce comme suit :

*L'effet thermique d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final des corps participant à la réaction et ne dépend pas des états intermédiaires du système.*

Considérons un exemple pour fixer les idées. On peut préparer une solution de sulfate de sodium à partir de solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium en procédant de deux manières différentes :

1. Mélanger une solution contenant deux moles de NaOH avec une solution renfermant une mole de $H_2SO_4$.

2. Mélanger une solution contenant une mole de NaOH avec une solution renfermant une mole de $H_2SO_4$, puis ajouter à la solution de $NaHSO_4$ obtenue une solution contenant encore une mole de NaOH.

Ecrivons les équations thermochimiques de ces différentes réactions :

Premier procédé :

$$2NaOH(aq.) + H_2SO_4(aq.) = Na_2SO_4(aq.) + 2H_2O \qquad +131{,}4 \text{ kJ}$$

Deuxième procédé :

$$NaOH(aq.) + H_2SO_4(aq.) = NaHSO_4(aq.) + H_2O \qquad +61{,}7 \text{ kJ}$$
$$NaHSO_4(aq.) + NaOH(aq.) = Na_2SO_4(aq.) + H_2O \qquad +69{,}7 \text{ kJ}$$

La notation (aq.) indique que la substance est prise à l'état de solution aqueuse.

Selon la loi de Hess, l'effet thermique doit être le même dans les deux cas. En effet, en faisant la somme des effets thermiques des deux étapes du deuxième procédé, on retrouve l'effet thermique sommaire accompagnant le premier procédé : 61,7 + 69,7 = 131,4 kJ.

On peut donc additionner les équations thermochimiques tout comme les équations chimiques ordinaires.

La mise en œuvre de la loi de Hess permet de calculer les chaleurs de réaction qu'il est impossible de mesurer directement. A titre d'exemple, calculons la chaleur de formation de l'oxyde de carbone (II) à partir du graphite et de l'oxygène. Il est fort difficile de mesurer la chaleur de réaction

$$C(\text{graphite}) + {}^1/_2O_2 = CO$$

parce que la combustion du graphite dans une quantité limitée d'oxygène fournit non pas l'oxyde de carbone (II) à l'état pur, mais un mélange de cet oxyde avec du gaz carbonique. On peut calculer la chaleur de formation de l'oxyde de carbone (II) connaissant, d'une part, sa chaleur de combustion (283,0 kJ/mole) et, d'autre part, la chaleur de formation du gaz carbonique (393,5 kJ/mole).

La combustion du graphite s'exprime par l'équation thermochimique

$$C\ (\text{graphite}) + O_2 = CO_2 \qquad +393{,}5\ \text{kJ}$$

Pour pouvoir calculer la chaleur de formation de CO, décomposons cette réaction en deux étapes consécutives

$$C\ (\text{graphite}) + {}^1/_2O_2 = CO \qquad +x\ \text{kJ}$$
$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2 \qquad +283{,}0\ \text{kJ}$$

En additionnant les deux dernières équations thermochimiques on retrouve l'équation sommaire

$$C\ (\text{graphite}) + O_2 = CO_2 \qquad +(x + 283{,}0)\ \text{kJ}$$

Selon la loi de Hess l'effet thermique de cette réaction sommaire est égal à l'effet thermique de la réaction de combustion directe du graphite, i.e. $x + 283{,}0 = 393{,}5$. D'où $x = 110{,}5$ kJ ou

$$C\ (\text{graphite}) + {}^1/_2O_2 = CO \qquad +110{,}5\ \text{kJ}$$

Considérons un deuxième exemple d'application de la loi de Hess. Soit à calculer l'effet thermique de la réaction de combustion du méthane $CH_4$, connaissant sa chaleur de formation (74,9 kJ/mole) et celle des produits de sa combustion — gaz carbonique (393,5 kJ/mole) et eau (285,8 kJ/mole). Pour effectuer le calcul, nous écrivons d'abord la réaction de combustion du méthane, puis les réactions partielles correspondant à ses étapes consécutives. Les équations thermochimiques correspondantes sont :

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + x\ \text{kJ}$$
$$CH_4 = C\ (\text{graphite}) + 2H_2 \qquad -74{,}9\ \text{kJ}$$
$$C\ (\text{graphite}) + O_2 = CO_2 \qquad +393{,}5\ \text{kJ}$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad +2\cdot 285{,}8\ \text{kJ}$$

En additionnant les trois dernières équations caractérisant les étapes consécutives de la réaction, on retrouve l'équation sommaire de combustion du méthane:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad +(-74,9 + 393,5 + 571,6)\ \text{kJ}$$

D'après la loi de Hess, $-74,9 + 393,5 + 571,6 = x$, d'où la chaleur de combustion du méthane $x = 890,2$ kJ.

Ce dernier exemple illustre un corollaire important de la loi de Hess: *l'effet thermique d'une réaction chimique est égal à la différence entre la somme des chaleurs de formation des produits de la réaction et la somme des chaleurs de formation des corps de base.* On prend les deux sommes en tenant compte du nombre de moles des substances participant à la réaction, donc conformément à l'équation chimique.

**57. Vitesse des réactions chimiques.** Les réactions chimiques s'effectuent avec des vitesses très différentes. Certaines réactions se terminent en quelques fractions de seconde, d'autres ne le sont qu'au bout d'un laps de temps évalué en minutes, heures ou jours. On connaît des réactions dont l'évolution se poursuit pendant des années, des dizaines d'années ou plus longtemps encore. D'autre part, une seule et même réaction peut évoluer rapidement dans certaines conditions, aux hautes températures par exemple, et lentement dans d'autres (aux températures plus basses). La différence des vitesses d'une même réaction peut être très grande.

La connaissance des vitesses des réactions revêt une grande importance pour la science et la pratique. Ainsi, dans l'industrie chimique, les dimensions et le rendement des équipements et la quantité des produits fabriqués dépendent de la vitesse de la réaction utilisée.

Pour procéder à l'étude des vitesses des réactions, on doit distinguer les réactions qui évoluent au sein d'un système homogène (réactions *homogènes*) et celles qui évoluent dans un système hétérogène (réactions *hétérogènes*).

En chimie on désigne par *système* une substance ou un ensemble donné de substances. On distingue ainsi le système du milieu ambiant, donc des substances qui entourent le système considéré. En règle générale, le système est physiquement séparé du milieu ambiant.

On distingue les systèmes *homogènes* et les systèmes *hétérogènes.* Un système homogène est constitué par une seule phase, tandis qu'un système hétérogène comporte plusieurs phases. Une *phase* est une partie du système délimitée de ses autres parties par une surface de séparation, de part et d'autre de laquelle les propriétés varient brusquement.

Un exemple de système homogène est fourni par n'importe quel mélange gazeux (tant que les pressions ne sont pas trop élevées, tous les gaz sont miscibles en toutes proportions), notamment par le mélange d'oxygène et d'azote. Un autre exemple de système homo-

gène est une solution de plusieurs substances dans un même solvant: solution de chlorure de sodium, de sulfate de magnésium, d'azote et d'oxygène dans l'eau. Dans chacun de ces cas le système ne comporte qu'une seule phase: phase gazeuse dans le premier exemple et phase liquide dans le deuxième.

A titre d'exemple de systèmes hétérogènes, nous citerons les systèmes suivants: eau et glace, une solution saturée et un précipité, poussières de charbon et de soufre dans l'atmosphère terrestre. Dans ce dernier cas le système comporte trois phases: deux phases solides et une phase gazeuse.

Si la réaction chimique se déroule dans un système homogène, elle s'effectue dans tout son volume. Lorsque, par exemple, on mélange par agitation une solution d'acide sulfurique avec une solution de thiosulfate de sodium, le trouble provoqué par une libération du soufre apparaît dans tout le volume de la solution:

$$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow$$

Dans le cas d'une réaction entre des substances formant un système hétérogène, elle ne s'effectue qu'à la surface de séparation des phases du système. Aussi la dissolution d'un métal dans un acide, par exemple

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

ne s'effectue qu'à la surface du métal, puisque ce n'est que là que les corps participant à la réaction se trouvent en contact. De ce fait on définit différemment la vitesse d'une réaction homogène et la vitesse d'une réaction hétérogène.

*On entend par vitesse d'une réaction homogène la quantité de substance entrant en réaction ou produite dans la réaction par unité de temps dans l'unité de volume du système.*

*La vitesse d'une réaction hétérogène est définie par la quantité de substance entrant en réaction ou produite dans la réaction par unité de temps sur l'unité de surface de la phase (condensée)* *.

On peut exprimer ces deux définitions sous forme mathématique. Introduisons les notations suivantes: $v_{hom}$ — vitesse de réaction dans un système homogène, $v_{hét}$ — vitesse de réaction dans un système hétérogène; $n$ — nombre de moles de l'un des produits de la réaction; $V$ — volume du système; $t$ — temps; $S$ — aire de la surface de la phase sur laquelle s'effectue la réaction; $\Delta$ — symbole de l'accroissement ($\Delta n = n_2 - n_1$, $\Delta t = t_2 - t_1$). On peut écrire

* Comme il n'est pas toujours facile de mesurer la surface d'un corps solide, on rapporte souvent la vitesse d'une réaction hétérogène non à l'unité de surface, mais à l'unité de masse ou de volume de la phase solide.

maintenant les relations suivantes:

$$v_{\text{hom}} = \frac{\Delta n}{V\,\Delta t}$$

$$v_{\text{hét}} = \frac{\Delta n}{S\,\Delta t}$$

On peut simplifier la première de ces équations en remarquant que le rapport du nombre de moles ($n$) d'une substance au volume ($V$) du système est sa concentration molaire par unité de volume ($C$):

$$\frac{n}{V} = C$$

D'où

$$\frac{\Delta n}{V} = \Delta C$$

et en définitive

$$v_{\text{hom}} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

C'est là l'expression mathématique d'une autre définition de la vitesse d'une réaction homogène: *on appelle vitesse de réaction dans un système homogène la variation par unité de temps de la concentration de l'une des substances initiales ou finales.*

Nous avons déjà remarqué que pour l'utilisation pratique des réactions chimiques il importe de connaître la vitesse à laquelle elle évoluera dans telles ou telles autres conditions et de savoir adapter ces conditions afin d'obtenir la vitesse de réaction requise. La partie de la chimie consacrée à l'étude des vitesses des réactions chimiques est la *cinétique chimique*.

Les facteurs les plus importants susceptibles d'affecter la vitesse des réactions chimiques sont les suivants: nature des corps réagissants, leurs concentrations, la température, mise en œuvre des catalyseurs. La vitesse de certaines réactions hétérogènes dépend également de la vitesse d'écoulement du liquide ou du gaz à proximité de la surface de réaction.

**58. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration des corps réagissants.** La condition nécessaire pour qu'une réaction chimique se produise entre les particules (molécules, ions) est qu'elles se soient trouvées en contact, ce qui se produit au cours des chocs entre elles (collisions). Plus exactement, ces molécules doivent se rapprocher l'une de l'autre à une distance suffisamment petite pour que les atomes de l'une puissent subir l'action des champs électriques créés par les atomes de l'autre molécule. Ce n'est que dans ces conditions que deviennent possibles les transferts d'électrons et les réarrangements atomiques conduisant à l'apparition des molécules

d'une nouvelle substance — le produit de la réaction. Il s'ensuit que la vitesse d'une réaction doit être proportionnelle au nombre de chocs mutuels des molécules en présence.

On conçoit que le nombre de chocs est d'autant plus grand que la concentration des réactifs est plus élevée, donc que le produit des concentrations des corps réagissants est plus grand. La vitesse de la réaction

$$A + B = C$$

est proportionnelle au produit de la concentration en A par la concentration en B. En désignant ces concentrations par [A] et [B] on écrira

$$v = k\,[A]\,[B]$$

où $k$ est un coefficient de proportionnalité appelé *constante de vitesse de réaction.*

De même pour la réaction

$$2A + B = C$$

ou ce qui revient au même

$$A + A + B = C$$

on écrira

$$v = k\,[A]\,[A]\,[B] = k\,[A]^2\,[B]$$

Cette dernière équation montre que dans l'équation de la vitesse de réaction les concentrations des substances sont élevées à une puissance égale aux coefficients figurant dans l'équation chimique de la réaction.

Ces considérations sont confirmées par la *loi d'action des masses* établie expérimentalement par Guldberg et Waage en 1867:

*A température constante, la vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle au produit des concentrations des corps mis en œuvre, chacune des concentrations entrant dans ce produit étant élevée à une puissance égale au coefficient placé devant les symboles des corps dans l'équation chimique de la réaction.*

Pour déduire l'équation exprimant la loi d'action des masses, écrivons l'équation d'une réaction chimique sous la forme générale:

$$aA + bB + \ldots = \ldots$$

La loi d'action des masses peut s'écrire sous la forme:

$$v = k\,[A]^a\,[B]^b \ldots$$

Les lettres majuscules représentent les formules chimiques des corps et les lettres minuscules les coefficients figurant dans l'équation de la réaction.

La valeur de la constante de vitesse $k$ dépend de l'espèce des corps réagissants, de la température et de l'éventuelle présence de catalyseurs; elle est cependant indépendante des concentrations des corps.

La loi d'action des masses se vérifie directement pour des réactions simples. Dans le cas de réactions complexes constituées par un ensemble de processus élémentaires parallèles et successifs, cette loi s'applique à chacun de ces processus élémentaires, mais pas à la réaction globale.

Pour illustrer la mise en œuvre de la loi d'action des masses, écrivons l'équation traduisant la variation de la vitesse de la réaction d'oxydation de l'oxyde d'azote (II)

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

en fonction des concentrations en NO et en $O_2$:

$$v = k\,[NO]^2\,[O_2]$$

Dans le cas de réactions hétérogènes dans l'équation de la loi d'action des masses, seules interviennent les concentrations des corps gazeux ou dissous. La concentration des corps solides est généralement invariable et fait corps avec la constante de vitesse. Par exemple, pour la réaction de combustion du charbon

$$C + O_2 = CO_2$$

la loi d'action des masses s'écrit

$$v = k' \cdot \text{const} \cdot [O_2] = k\,[O_2]$$

avec $k = k' \cdot \text{const}$.

**59. Variation de la vitesse de réaction avec la température et la nature des réactifs.** La théorie cinétique des gaz et des liquides permet de calculer le nombre de chocs intermoléculaires pour différentes espèces chimiques se trouvant dans des conditions données. Si on utilise les résultats de telles estimations, on s'aperçoit que dans les conditions ordinaires le nombre de collisions entre les molécules est tellement grand que toutes les réactions devraient s'effectuer instantanément. Or, en réalité, nombre de réactions évoluent beaucoup plus lentement. On arrive à lever cette contradiction en supposant que parmi toutes les collisions entre les molécules des réactifs un certain nombre seulement se trouvent dans les conditions requises pour que la réaction se produise et qu'apparaisse une nouvelle molécule. Pour arriver à ce résultat, il faut d'abord relâcher ou rompre les liaisons mutuelles des atomes dans les molécules des corps de base, ce qui entraîne une dépense d'énergie. Si les molécules entrant en collision ne possèdent pas une énergie suffisante, leurs chocs seront inefficaces et une nouvelle molécule ne pourra se former. Si l'énergie cinétique des molécules est suffisante pour que leur choc affaiblisse ou

12—0984

rompe leurs liaisons chimiques, ce choc peut entraîner un réarrangement des atomes et l'apparition d'une molécule d'une nouvelle substance.

L'excédent d'énergie que doivent posséder les molécules pour que leur collision donne lieu à la formation de nouvelles molécules est appelé *énergie d'activation* de la réaction considérée. On exprime l'énergie d'activation en kJ/mole. Les molécules possédant cette énergie sont dites *molécules activées.*

A mesure que croît la température, le nombre de molécules activées augmente. Il s'ensuit que la vitesse de la réaction chimique doit

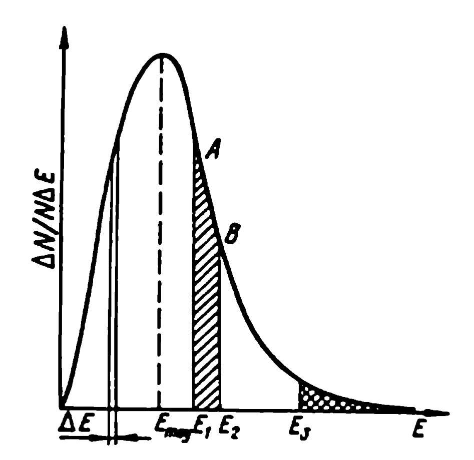



Fig. 64. Répartition des molécules d'un gaz suivant leurs énergies cinétiques.

L'aire du secteur $E_1ABE_2$ détermine la part de molécules dont l'énergie est comprise entre $E_1$ et $E_2$. L'aire du secteur hachuré détermine la part de molécules dont l'énergie est supérieure à $E_3$.

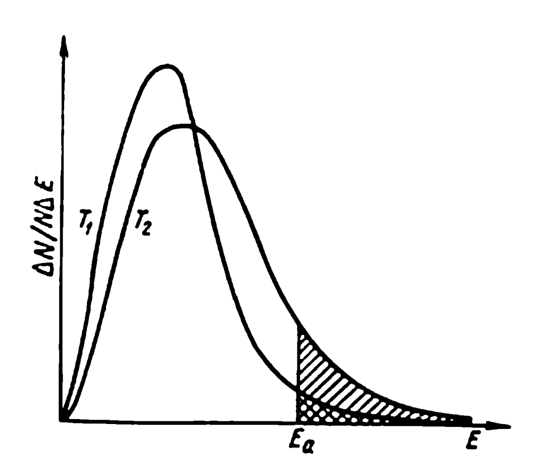



Fig. 65. Répartition des molécules d'un gaz suivant leurs énergies cinétiques à deux températures $T_1$ et $T_2$ ($T_2 > T_1$).

$E_a$ — énergie d'activation. Les surfaces hachurées déterminent les parts de molécules actives aux températures $T_1$ et $T_2$.

augmenter avec la température ; on constate en effet que la vitesse des réactions chimiques augmente avec la température.

Pour mieux comprendre l'effet d'accélération de l'évolution des réactions chimiques par élévation de la température, nous allons préciser la répartition des molécules suivant leurs énergies. A titre d'exemple, la figure 64 représente cette répartition des molécules d'un gaz à température constante. En abscisses on porte la valeur de l'énergie $E$ d'une molécule du gaz, et en ordonnées on porte le nombre de molécules possédant une énergie comprise entre $E$ et $E + \Delta E$, divisé par la largeur $\Delta E$ de l'intervalle d'énergie choisi. En désignant par $N$ le nombre total de molécules du gaz et par $\Delta N/N$ la part de molécules possédant une énergie comprise dans l'intervalle fixé, la valeur portée en ordonnées est $\Delta N/N\Delta E$.

Considérons un secteur de largeur $\Delta E$ et dont la hauteur est égale à l'ordonnée correspondante de la courbe (voir fig. 64). L'aire de cette

figure est égale à $\Delta E \cdot \Delta N / N \Delta E = \Delta N / N$, donc à la part de molécules possédant une énergie comprise dans l'intervalle $\Delta E$. De même l'aire de la surface délimitée par la courbe, deux ordonnées (correspondant aux énergies $E_1$ et $E_2$) et l'axe des abscisses (surface $E_1ABE_2$ sur la figure 64) est égale à la part de molécules dont l'énergie est comprise entre $E_1$ et $E_2$. Enfin, la surface délimitée par la courbe, l'ordonnée correspondant à l'énergie $E_3$ et l'axe des abscisses s'étendant à droite de $E_3$, est égale à la part de molécules ayant une énergie supérieure à $E_3$ (aire hachurée sur la figure 64). L'aire délimitée par la courbe toute entière et l'axe des abscisses est égale à l'unité.

La courbe de la figure 64 montre que les molécules d'un gaz se trouvant à température constante possèdent des énergies différentes. La plupart des molécules ont une énergie égale ou voisine d'une énergie moyenne $E_{\text{moy}}$. Mais on trouve également des molécules ayant une énergie plus petite ou plus grande que $E_{\text{moy}}$. Plus l'énergie d'une molécule diffère de $E_{\text{moy}}$ et se trouve donc loin du maximum de la courbe, plus petite est la part de molécules possédant cette énergie.

Voyons maintenant comment doit se modifier la courbe de répartition en énergie lorsqu'on fait varier la température. La figure 65 représente deux courbes relatives à une même quantité de gaz à deux températures $T_1$ et $T_2$ ($T_2 > T_1$). La courbe correspondant à $T_2$ est décalée à droite de la courbe $T_1$, donc du côté des énergies croissantes.

Si on reporte sur la figure 65 la valeur $E_a$ de l'énergie d'activation d'une réaction à laquelle participe le gaz considéré, on constate que la part de molécules du gaz ayant une énergie supérieure à $E_a$ augmente fortement avec la température.

On caractérise l'augmentation de la vitesse d'une réaction résultant d'une élévation de température par le *coefficient de température de la vitesse de réaction*, qui montre de combien de fois croît la vitesse de réaction pour une élévation de température de 10°. Le coefficient de température est différent pour différentes réactions. A température ordinaire sa valeur est comprise entre 2 et 4 pour la majorité des réactions chimiques. Cette valeur qui, à première vue, semble petite, détermine cependant une importante croissance de la vitesse de réaction lorsqu'on élève notablement la température. Si, par exemple, le coefficient de température est égal à 2,9 et que l'on élève la température de 100°, la vitesse de la réaction augmente de $2{,}9^{10}$ fois (près de 50 000 fois).

Différentes réactions ont des énergies d'activation différentes. La valeur de l'énergie d'activation est le facteur qui exprime l'influence de la nature des corps réagissants sur la vitesse de la réaction. Pour certaines réactions l'énergie d'activation est petite, pour d'autres elle est grande.

Si l'énergie d'activation est très petite (inférieure à 40 kJ/mole), cela signifie qu'une proportion importante des chocs entre les parti-

cules des réactifs donne lieu à la réaction. La vitesse d'une telle réaction doit être grande. Des exemples de réactions à très petite énergie d'activation sont fournis par les réactions entre des ions se trouvant en solution ; les réactions se réduisent alors à l'interaction entre des ions de signes différents ; l'expérience montre que ces réactions s'effectuent presque instantanément.

Par contre, si l'énergie d'activation d'une réaction est très grande (supérieure à 120 kJ/mole), cela signifie qu'un petit nombre seulement de chocs entre les particules réagissantes est efficace et donne lieu à une réaction. La vitesse de cette réaction sera très petite. Un exemple de réaction à grande énergie d'activation est la réaction de synthèse de l'ammoniac :

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

A la température ordinaire, cette réaction évolue si lentement qu'on ne peut la déceler.

Enfin, dans le cas où l'énergie d'activation n'est ni très petite ni très grande (comprise entre 40 et 120 kJ/mole), cette réaction sera ni très rapide ni très lente, et on pourra mesurer sa vitesse. Un exemple d'une réaction évoluant à une vitesse mesurable est celui de la réaction entre le thiosulfate de sodium et l'acide sulfurique cité plus haut (voir § 57).

Les réactions dont l'évolution exige une notable énergie d'activation commencent par une rupture ou un affaiblissement des liaisons entre les atomes des molécules des corps réagissants. Ces corps passent alors dans un état intermédiaire instable caractérisé par une grande réserve d'énergie. Cet état porte le nom de *complexe activé.* C'est pour former ces complexes activés qu'est utilisée l'énergie d'activation. Le complexe activé, étant instable, ne subsiste que pendant un temps très court, puis il se décompose en donnant les produits de de la réaction et en libérant de l'énergie.

Dans le cas le plus simple un complexe activé se présente comme une configuration d'atomes dont les liaisons anciennes sont déjà à tel point affaiblies que de nouvelles liaisons sont en voie de s'établir. Considérons à titre d'exemple le schéma de la réaction de synthèse de l'hydrogène iodé

| corps de base | | état transitoire (complexe activé) | | produits de la réaction |
|---|---|---|---|---|
| H I<br>\| \|<br>H I | → | H — I<br>⋮ ⋮<br>H — I | → | H—I<br><br>H—I |

Les complexes activés apparaissent en qualité d'état intermédiaire aussi bien dans les réactions directes que dans les réactions inverses. Du point de vue énergétique ils se distinguent des corps de base de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction directe

et des produits finals, de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction inverse. Ces relations sont illustrées par la figure 66 qui montre que l'effet thermique d'une réaction est égal à la différence des énergies d'activation des réactions directe et inverse.

**60. La catalyse.** Les corps qui ne sont pas consommés dans une réaction, mais qui modifient sa vitesse, sont appelés des *catalyseurs.*

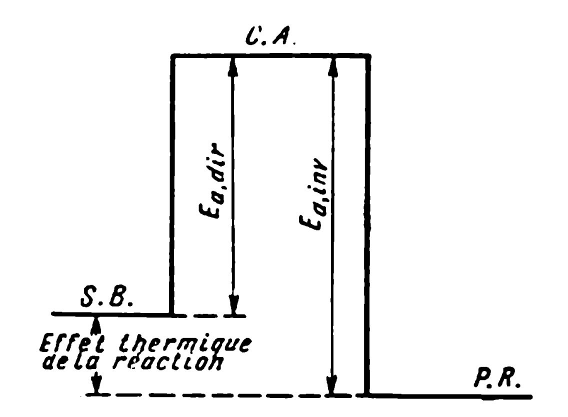



Fig. 66. Schéma énergétique d'une réaction:

*S.B.* — substances de base; *C.A.* — complexe activé; *P.R.* — produits de la réaction; $E_{a,dir}$ — énergie d'activation de la réaction directe; $E_{a,inv.}$ — énergie d'activation de la réaction inverse.

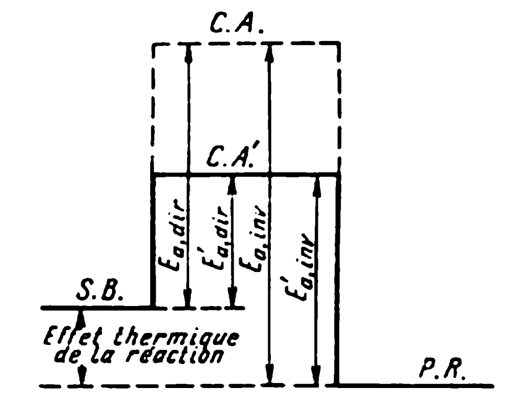



Fig. 67. Schéma énergétique d'une réaction catalytique:

*S.B.* — substances de base; *C.A.* — complexe activé sans catalyseur; *C.A'.* — complexe activé avec catalyseur; *P.R.* — produits de la réaction; $E_{a,dir.}$ — énergie d'activation de la réaction directe sans catalyseur; $E'_{a,dir}$ — idem en présence de catalyseur; $E_{a,inv.}$ — énergie d'activation de la réaction inverse sans catalyseur; $E'_{a,inv}$ — idem en présence de catalyseur.

L'effet de variation de la vitesse d'une réaction en présence de catalyseurs s'appelle la *catalyse.* Les réactions qui évoluent en présence de catalyseurs sont dites *catalytiques.*

Dans la plupart des cas l'action exercée par les catalyseurs s'interprète par un abaissement de l'énergie d'activation de la réaction. En présence de catalyseurs la réaction passerait par d'autres états intermédiaires qu'en leur absence, et ces états exigent une énergie plus faible. Autrement dit, en présence de catalyseurs apparaissent des complexes activés différents dont la formation exige une énergie plus petite que pour les complexes formés en l'absence de catalyseurs. De ce fait l'énergie d'activation de la réaction se trouve réduite; on peut dire que les molécules, dont l'énergie était insuffisante pour rendre les chocs efficaces, produisent en présence de catalyseurs des chocs efficaces.

La figure 67 illustre les rapports entre les énergies d'activation d'une réaction avec et sans catalyseur. On voit que le catalyseur abais-

se également les énergies d'activation des réactions directe et inverse. Il en résulte que tout catalyseur accélère d'autant les réactions inverse et directe.

La figure 68 montre le rapport entre les nombres de molécules activées avec et sans catalyseur.

On a déterminé la nature des composés intermédiaires qui se forment dans un certain nombre de réactions et on a constaté que c'étaient des produits fort actifs et instables.

Dans l'industrie chimique on utilise largement les catalyseurs puisqu'en leur présence la vitesse des réactions peut être accrue des millions de fois. Dans certains cas la présence des catalyseurs fait apparaître des réactions qui autrement ne s'effectueraient pratiquement pas dans les mêmes conditions.

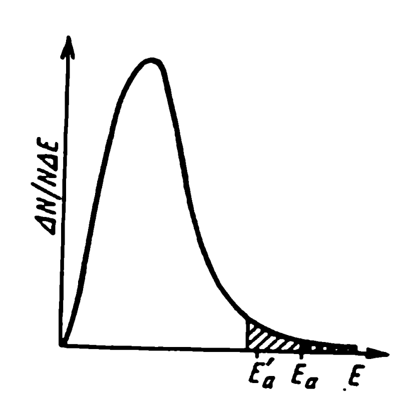



Fig. 68. Influence du catalyseur sur le nombre de molécules activées:

$E_a$ — énergie d'activation sans catalyseur; $E'_a$ — idem en présence de catalyseur. L'aire hachurée se trouvant à droite de $E_a$ détermine la part de molécules activées en l'absence de catalyseur; l'aire du secteur se trouvant à droite de $E'_a$ détermine la part de molécules activées en présence de catalyseur.

On distingue la catalyse *homogène* et la catalyse *hétérogène*.

En catalyse homogène le catalyseur et les réactifs forment une seule phase (gaz ou solution). En catalyse hétérogène le catalyseur constitue une phase autonome.

Un exemple de catalyse homogène est la décomposition catalytique de l'eau oxygénée donnant de l'eau et de l'oxygène. Les ions $Cr_2O_7^{2-}$, $WO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$, qui catalysent la décomposition de l'eau oxygénée, forment avec celle-ci des composés intermédiaires qui en se décomposant libèrent de l'oxygène.

La catalyse hétérogène est largement utilisée dans l'industrie chimique; la majeure partie de sa production actuelle est obtenue par la mise en œuvre de la catalyse hétérogène. En catalyse hétérogène les réactions s'effectuent à la surface du catalyseur; il en résulte que son activité dépend de l'aire et des propriétés de sa surface. Afin de disposer d'une surface développée, le catalyseur doit être poreux ou fortement dispersé; pour y arriver on le dépose généralement sur un support poreux (pierre ponce, amiante, etc.).

De même qu'en catalyse homogène, en catalyse hétérogène dans la réaction apparaissent des composés intermédiaires actifs, qui dans ce cas sont des composés du catalyseur avec les corps réagissants, qui se forment à sa surface. La réaction parcourt différentes étapes intermédiaires pour donner finalement les produits de la réaction, le catalyseur, lui, restant inaltéré.

En qualité d'exemples de réactions à catalyse hétérogène, on peut citer le processus d'oxydation du gaz sulfureux en gaz sulfurique dans le procédé de contact de production de l'acide sulfurique, la synthèse de l'ammoniac, l'oxydation de l'ammoniac dans la production d'acide nitrique.

La catalyse joue un rôle très important dans les systèmes biologiques. La plupart des réactions chimiques s'effectuant dans le tractus digestif, dans le sang et dans les cellules des animaux et de l'homme, sont des réactions catalytiques. Les catalyseurs, appelés dans ce cas *ferments*, sont les protéines proprement dites et les protéines conjuguées. La salive renferme, par exemple, la diastase nommée ptyaline qui catalyse la transformation de l'amidon cuit en maltose. Le ferment de l'estomac — la pepsine, catalyse la protéolyse. L'organisme humain contient près de 30 000 ferments, chacun catalysant une réaction particulière.

**61. Vitesse de réaction dans les systèmes hétérogènes.** Les réactions hétérogènes jouent un rôle important en technique. Il suffit de citer, par exemple, la combustion des carburants solides et la corrosion des métaux et des alliages.

En étudiant les réactions hétérogènes on constate aussitôt qu'elles sont intimement liées aux processus de transport de la matière. En effet, pour que la réaction de combustion du charbon puisse se produire, il est nécessaire que le gaz carbonique formé soit constamment évacué de la surface du charbon et que de nouvelles portions d'oxygène y parviennent. Les deux processus (évacuation de $CO_2$ et arrivée de $O_2$ à la surface du charbon) sont assurés par convection (déplacement de masses gazeuses ou liquides) et par diffusion

On peut donc déceler dans une réaction hétérogène trois étapes au moins:

1) arrivée du réactif à la surface;
2) réaction chimique à la surface;
3) évacuation de la surface des produits de la réaction.

Lorsque la réaction se trouve établie, ses trois étapes évoluent à la même vitesse. Dans nombre de cas, l'énergie d'activation étant faible, la deuxième étape (réaction chimique proprement dite) pourrait évoluer beaucoup plus rapidement si l'amenée du réactif et l'évacuation de produits pouvaient s'effectuer à une vitesse suffisante. Il en résulte que la vitesse de ces réactions se trouve déterminée par la vitesse des processus de transport de la matière. On peut donc s'attendre à ce qu'une intensification de la convection accroisse la vitesse de la réaction chimique. L'expérience prouve cette supposition. C'est ainsi que la réaction de combustion du charbon

$$C + O_2 = CO_2$$

dont l'énergie d'activation de l'étape chimique est petite, s'effectue d'autant plus vite que l'oxygène (ou l'air) arrive plus vite à la surface du charbon.

La vitesse des réactions hétérogènes n'est cependant pas toujours déterminée par les processus de transport. Si l'énergie d'activation de la réaction est grande, l'étape déterminante est la deuxième, donc la réaction chimique proprement dite. Il est évident que la vitesse d'évolution de ces réactions ne saurait être accrue par un brassage plus énergique. C'est ainsi que la réaction d'oxydation du fer par l'oxygène de l'air humide ne s'accélère pas si on intensifie l'arrivée de l'air vers la surface du métal, puisque l'énergie d'activation de l'étape chimique du processus est grande.

L'étape déterminant la vitesse d'une réaction hétérogène s'appelle l'*étape limitative*. Dans le premier exemple cité, l'étape limitative est celle du transport de la matière, et dans le second c'est la réaction chimique proprement dite.

**62. Réactions en chaîne.** Les réactions que nous avons considérées jusqu'à présent étaient relativement simples. Dans ces réactions chaque acte élémentaire d'interaction, c.-à-d. chaque choc entre les molécules activées des réactifs, s'effectue indépendamment du résultat des actes élémentaires précédents. L'obtention d'une quantité macroscopique du produit de la réaction résulte d'un grand nombre d'actes élémentaires indépendants les uns des autres.

Il existe cependant un groupe important de réactions dont l'évolution est plus compliquée. Dans ces réactions l'efficacité de chaque acte élémentaire dépend de celle de l'acte précédent et détermine à son tour l'efficacité de l'acte suivant. La formation d'une quantité macroscopique du produit de la réaction résulte ici de toute une *chaîne* d'actes élémentaires d'interaction. Ce sont les réactions *en chaîne*.

L'évolution des réactions en chaîne fait intervenir les *centres actifs* que sont les atomes, les ions ou les *radicaux* (fragments de molécules) disposant d'électrons célibataires et manifestant de ce fait une très importante activité réactionnelle. Par exemple, les atomes H·, $:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{Cl}}}\cdot$, $:\underset{\cdot}{\ddot{\mathrm{O}}}:$ et les groupements d'atomes * tels que $\cdot\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{O}}}:\mathrm{H}$, $\mathrm{H}:\underset{\mathrm{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\dot{\mathrm{C}}}}:\mathrm{H}$ se comportent comme des centres actifs.

Lorsque les centres actifs entrent en interaction avec les molécules des corps de base, il se forme, d'une part, des molécules du produit de la réaction et, d'autre part, de nouvelles particules activées, donc de nouveaux centres actifs aptes à participer à de nouvelles

* En règle générale, en désignant les particules activées on n'indique par les points que les électrons célibataires, par exemple: H•, Cl•, $\underset{\bullet}{\dot{\mathrm{O}}}$, •OH, $\bullet CH_3$.

interactions. Ainsi, les centres actifs se comportent comme les initiateurs de chaînes de transformations successives des substances.

Un exemple simple de réaction en chaîne est fourni par la réaction de synthèse du gaz chlorhydrique:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Cette réaction s'effectue sous l'action de la lumière. La molécule de chlore, absorbant un quantum d'énergie rayonnante $h\nu$, s'excite et ses atomes se mettent à vibrer intensément. Si l'énergie de ces vibrations est supérieure à l'énergie de liaison des atomes dans la molécule, celle-ci se désagrège. Ce processus de *dissociation photochimique* se laisse représenter par l'équation:

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl^{\bullet}$$

Les atomes de chlore qui sont ainsi libérés réagissent aisément avec les molécules d'hydrogène

$$Cl^{\bullet} + H_2 = HCl + H^{\bullet}$$

A son tour l'atome d'hydrogène réagit aisément avec une molécule de chlore:

$$H^{\bullet} + Cl_2 = HCl + Cl^{\bullet}$$

Cette succession d'actes se poursuit ainsi plus loin et le nombre de chaînons peut atteindre 100 000. Autrement dit, l'absorption d'un seul quantum de lumière entraîne la formation de 100 000 molécules de HCl. La chaîne s'arrête lorsqu'un atome libre entre en collision avec la paroi du récipient où s'effectue la réaction. Elle peut être également bloquée par la collision de deux particules activées et d'une particule inactivée conduisant à la réunion des particules activées en une molécule, l'énergie libérée étant emportée par la particule inactive. On dit qu'il se produit alors une *rupture de la chaîne*.

Nous avons décrit le mécanisme d'une réaction en chaîne *non ramifiée*: à chaque acte d'interaction le centre actif donne naissance à une molécule du produit de la réaction et à un nouveau centre actif.

Dans la deuxième décennie du XXe siècle, N. N. Sémenov, en étudiant avec ses collaborateurs la cinétique des processus chimiques, mit en évidence des processus qui, dans le cadre des conceptions en vigueur, étaient inexplicables. Pour en donner une interprétation, N. N. Sémenov élabora la théorie des *réactions en chaîne ramifiées*, fondée sur l'idée que l'interaction d'un radical libre avec une molécule d'une substance de base donne naissance non pas à un, mais à deux ou plusieurs centres actifs. L'un de ces centres actifs continue la chaîne existante, et les autres initient de nouvelles chaînes. La chaîne se ramifie et la réaction s'accélère.

Au type de réactions en chaîne ramifiées appartient, par exemple, la formation de l'eau à partir des corps simples. L'expérience et les calculs en ont précisé le mécanisme. Dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène que l'on soumet au chauffage ou à l'action d'une décharge électrique, les molécules de ces gaz interagissent pour former deux radicaux hydroxyles

$$H_2 + O_2 = \cdot OH + \cdot OH$$

Les radicaux $\cdot OH$ réagissent facilement avec la molécule d'hydrogène en donnant une molécule d'eau et un atome d'hydrogène libre:

$$\cdot OH + H_2 = H_2O + H\cdot$$

L'atome d'hydrogène réagit avec une molécule $O_2$ en produisant deux nouvelles particules actives:

$$H\cdot + O_2 = \cdot OH + \dot{\underset{\cdot}{O}}$$

L'atome d'oxygène en réagissant avec une molécule $H_2$ peut à son tour donner naissance à deux autres centres actifs

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + H_2 = \cdot OH + H\cdot$$

Ainsi le nombre de centres actifs augmente progressivement, et si les ruptures des chaînes ne bloquent pas ce processus, la vitesse de la réaction augmente brusquement.

C'est par le mécanisme par chaînes qu'évoluent les réactions chimiques aussi importantes que les réactions de combustion, les réactions explosives, les réactions d'oxydation des hydrocarbures (production d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, d'acides organiques) et les réactions de polymérisation. La théorie des réactions en chaîne constitue la base scientifique de nombreuses branches de la technique et de la technologie chimique.

Aux processus en chaîne appartiennent aussi les *réactions nucléaires en chaîne* qui ont lieu dans les piles atomiques ou dans la bombe atomique. Dans ce cas c'est le neutron qui joue le rôle de particule active et qui, pénétrant dans le noyau atomique, provoque sa désintégration s'accompagnant de la libération d'une importante quantité d'énergie et de la formation d'autres neutrons libres qui continuent la chaîne de processus nucléaires.

**63. Réactions réversibles et irréversibles. L'équilibre chimique.** Toutes les réactions chimiques appartiennent à l'un des deux groupes, celui des réactions *irréversibles* et celui des réactions *réversibles*. Les réactions irréversibles se poursuivent jusqu'à épuisement de l'un des corps réagissants, c'est-à-dire jusqu'à la fin de la réaction. Les réactions réversibles ne sont jamais complètes, elles s'arrêtent avant que les corps réagissants soient consommés. Cette distinction tient à ce que les réactions irréversibles ne peuvent progresser que dans un sens, tandis que les réactions réversibles peuvent évoluer aussi bien dans le sens direct que dans le sens inverse.

Considérons deux exemples.

***Exemple 1.*** La réaction entre le zinc et l'acide nitrique concentré s'effectue selon l'équation:

$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Si la quantité d'acide nitrique est suffisante, la réaction ne cessera que lorsque tout le zinc sera consommé. Si on essaie d'inverser cette réaction en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans une solution de nitrate de zinc, on n'arrivera pas à obtenir du zinc métallique et de l'acide nitrique, car cette réaction ne peut évoluer dans ce sens; la réaction entre le zinc et l'acide nitrique est donc irréversible.

***Exemple 2.*** La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équation

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Mélangeons une mole d'azote et trois moles d'hydrogène et créons dans ce système des conditions favorables à l'évolution de la réaction de synthèse; au bout d'un temps suffisamment long, déterminons la composition du mélange gazeux; les résultats de l'analyse nous montreront que le système renferme non seulement le produit de la réaction (ammoniac), mais encore les substances de base (azote et hydrogène). Faisons une deuxième expérience où en qualité de substance de base on prendra non plus le mélange azote-hydrogène, mais de l'ammoniac; on constatera qu'une partie de l'ammoniac s'est décomposée en azote et en hydrogène et que les proportions finales des trois corps sont les mêmes que dans la première expérience, lorsque nous avons pris comme corps de base l'azote et l'hydrogène. Ce résultat démontre que la réaction de synthèse de l'ammoniac est réversible.

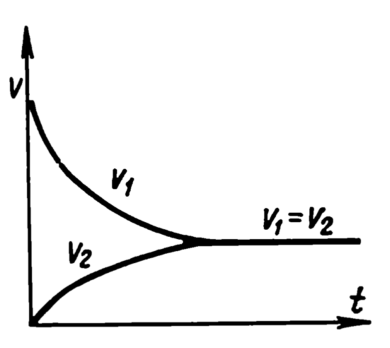



Fig. 69. Variations des vitesses de la réaction directe ($v_1$) et de la réaction inverse ($v_2$) en fonction du temps ($t$).

Dans les équations des réactions réversibles on peut remplacer le signe d'égalité par les flèches dirigées en sens inverses, afin de signaler que la réaction peut évoluer dans les sens direct et inverse.

La figure 69 représente la variation des vitesses des réactions directe et inverse en fonction du temps. Au début, lorsqu'on mélange les substances de base, la vitesse de la réaction directe est grande et celle de la réaction inverse est nulle. A mesure de la progression de la réaction de synthèse, les corps de base sont consommés et leurs concentrations diminuent. Il en résulte une diminution de la vitesse de la réaction directe. Simultanément la concentration du produit de la réaction augmente et la réaction inverse commence à se manifester à une vitesse croissant avec le temps. Lorsque les vitesses des réactions directe et inverse s'égalisent, s'instaure l'état d'*équilibre*

*chimique*. Dans notre dernier exemple cet équilibre concerne l'azote, l'hydrogène et l'ammoniac.

On dit que l'équilibre chimique est un équilibre *dynamique*, afin de souligner qu'à l'équilibre continuent à s'effectuer les deux réactions, mais leurs vitesses étant égales, on ne décèle aucun changement dans le système.

Pour caractériser quantitativement l'état d'équilibre chimique, on utilise la grandeur dite *constante d'équilibre chimique*. Explicitons cette notion en considérant la réaction de synthèse de l'hydrogène iodé:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

D'après la loi d'action des masses les vitesses de la réaction directe ($v_1$) et de la réaction inverse ($v_2$) s'expriment par les équations *

$$v_1 = k_1 [H_2] [I_2]$$
$$v_2 = k_2 [HI]^2$$

A l'équilibre ces vitesses s'égalisent et, par suite,

$$k_1 [H_2] [I_2] = k_2 [HI]^2$$

ou

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Le rapport des constantes de vitesse des deux réactions (directe et inverse) est également une constante dite *constante d'équilibre* de la réaction ($K$):

$$\frac{k_1}{k_2} = K$$

On écrira en définitive:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K$$

Dans le premier membre de cette équation figurent les concentrations des corps réagissants qui s'établissent à l'équilibre; ce sont les *concentrations équilibrées*. Le second membre est une quantité constante (à température constante).

On démontre que dans le cas général d'une réaction réversible

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons pP + qQ + \ldots$$

la constante d'équilibre est donnée par l'équation

$$K = \frac{[P]^p[Q]^q \ldots}{[A]^a[B]^b \ldots}$$

* Le système est considéré à une température élevée lorsque l'iode se trouve à l'état de vapeur.

Les lettres majuscules désignent ici les formules des corps et les lettres minuscules les coefficients de l'équation chimique.

Ainsi, à température constante, la constante d'équilibre d'une réaction réversible est une grandeur constante dont la valeur indique le rapport entre les concentrations des produits de la réaction (numérateur) et les concentrations des corps de base (dénominateur) qui s'établit à l'équilibre.

L'équation définissant la constante d'équilibre montre qu'à l'équilibre les concentrations de tous les corps participant à la réaction sont liées entre elles. La variation de la concentration de l'un de ces corps entraîne la variation des concentrations de tous les autres corps, qui se poursuit jusqu'à ce que soient atteintes les nouvelles valeurs de concentration dont le rapport est à nouveau égal à la constante d'équilibre.

En première approximation, la valeur numérique de la constante d'équilibre caractérise le rendement de la réaction *. Si par exemple $K \gg 1$, le rendement est grand, puisque

$$[P]^p\ [Q]^q \ldots \gg [A]^a\ [B]^b \ldots$$

ce qui exprime qu'à l'équilibre les concentrations des produits de la réaction sont beaucoup plus grandes que les concentrations des corps de base. Lorsque $K \ll 1$, le rendement de la réaction est petit.

Si la réaction considérée est hétérogène, on ne fera figurer dans l'expression de la constante d'équilibre, de même que dans celle de la loi d'action des masses (§ 58), que les concentrations des corps se trouvant à l'état gazeux ou liquide. Par exemple, pour la réaction

$$CO_2 + C = 2CO$$

la constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

La valeur de la constante d'équilibre dépend de la nature des corps réagissants et de la température. Elle ne dépend cependant pas de la présence de catalyseurs. En effet, puisque la constante d'équilibre est définie comme le rapport des constantes de vitesse des réactions directe et inverse et que le catalyseur modifie également leurs énergies d'activation (cf. § 60), le rapport de ces vitesses ne varie point. Le catalyseur, ne modifiant pas la valeur de la constante d'équilibre, ne peut donc modifier le rendement d'une réaction, mais peut accélérer ou retarder l'établissement de l'état d'équilibre.

---

* On entend par *rendement* d'une réaction le rapport de la quantité du produit obtenu à la quantité qui aurait été obtenue si la réaction était complète.

**64. Déplacement de l'équilibre chimique. Principe de Le Chatelier.** Lorsqu'un système se trouve à l'état d'équilibre, cet état subsistera tant que les conditions extérieures ne seront pas modifiées. Si on fait varier les conditions extérieures, le système ne sera plus en équilibre, en ce sens que, les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse variant inégalement, la réaction doit évoluer. Ce sont les modifications de la concentration de l'un des corps en présence, de la pression ou de la température qui provoquent surtout la rupture de l'équilibre préétabli.

Considérons l'influence de chacun de ces facteurs.

*Rupture d'équilibre par modification de la concentration de l'un des corps participant à la réaction.* Considérons l'équilibre entre l'hydrogène, la vapeur d'iode et l'hydrogène iodé à température et pression constantes. Introduisons dans le système une certaine quantité complémentaire d'hydrogène. D'après la loi d'action des masses, l'accroissement de la concentration d'hydrogène provoque un accroissement de la vitesse de la réaction directe qui est la réaction de synthèse de HI, la vitesse de la réaction inverse n'étant pas affectée. La réaction évoluera donc plus vite dans le sens direct que dans le sens inverse; les concentrations d'hydrogène et d'iode diminueront, ce qui entraînera une diminution de la vitesse de la réaction directe; la concentration de HI ira croissant, provoquant une accélération de la réaction inverse. Au bout de quelque temps les vitesses des réactions directe et inverse s'égaliseront et un nouvel état d'équilibre s'instaurera. Cependant, dans ce nouvel état d'équilibre, la concentration de HI sera plus grande et celle de $I_2$ plus petite qu'avant l'introduction d'une quantité supplémentaire d'hydrogène.

*Le processus de variation des concentrations, provoqué par l'altération de l'état d'équilibre, s'appelle déplacement de l'équilibre.* Lorsque ce déplacement donne lieu à une augmentation des concentrations des corps figurant dans le second membre de l'équation chimique (et à une diminution simultanée des concentrations des corps figurant dans le premier membre de cette même équation), on dit que l'*équilibre est déplacé à droite*, donc dans le sens d'évolution de la réaction directe. Dans le cas contraire, on dit que l'*équilibre se déplace à gauche*, donc dans le sens d'évolution de la réaction inverse. Dans notre exemple l'équilibre s'est déplacé à droite; le réactif dont l'addition a rompu l'équilibre ($H_2$) est entré en réaction et par suite sa concentration a diminué.

*Lorsqu'on fait croître la concentration de l'un des corps déterminant l'équilibre chimique du système, l'état d'équilibre se déplace dans un sens tel que ce corps soit consommé. Lorsqu'on fait décroître la concentration de l'un de ces corps, l'état d'équilibre se déplace dans le sens favorisant la formation de ce corps.*

*Rupture de l'équilibre par variation de la pression* (par diminution ou augmentation du volume occupé par le système). Dans le cas de

réactions auxquelles participent des corps gazeux, l'équilibre peut être perturbé en faisant varier le volume du système.

Considérons l'influence de la pression sur la réaction de synthèse de l'ammoniac:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Supposons qu'un mélange de $N_2$, $H_2$ et $NH_3$ se trouvait en équi libre à une température donnée. Sans faire varier la température, diminuons de deux fois le volume du mélange gazeux. Au premier instant les pressions partielles et les concentrations des trois gaz augmenteront de deux fois, mais le rapport des vitesses des réactions directe et inverse en sera modifié et l'équilibre sera rompu.

En effet, avant que l'on ait fait croître la pression, les concentrations des gaz avaient les valeurs répondant à l'état d'équilibre, soit $[H_2]_{éq}$, $[N_2]_{éq}$ et $[NH_3]_{éq}$, et les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse étaient définies par les équations:

$$v_1 = k_1[N_2]_{éq}[H_2]^3_{éq}$$

$$v_2 = k_2[NH_3]^2_{éq}$$

A l'instant suivant la compression les concentrations des gaz seront égales à $2[H_2]_{éq}$, $2[N_2]_{éq}$ et $2[NH_3]_{éq}$. Les vitesses des réactions directe et inverse seront alors déterminées par les équations:

$$v'_1 = k_1 2[N_2]_{éq}(2[H_2]_{éq})^3 = 16k_1[N_2]_{éq}[H_2]^3_{éq} = 16v_1$$

$$v'_2 = k_2(2[NH_3]_{éq})^2 = 4k_2[NH_3]^2_{éq} = 4v_2$$

Nous voyons ainsi qu'ayant augmenté la pression de deux fois, la vitesse de la réaction directe s'est vu multipliée par 16 et la vitesse de la réaction inverse par 4. L'état d'équilibre dans le système est donc rompu, puisque la vitesse de la réaction directe est maintenant plus grande que celle de la réaction inverse. Dès que ces vitesses redeviennent égales, un nouvel état d'équilibre s'établit, mais dans le mélange gazeux la quantité d'ammoniac est maintenant plus grande, ce qui correspond à un déplacement de l'équilibre à droite.

On conçoit aisément que la variation inégale de la vitesse des réactions directe et inverse résulte de ce que les nombres de molécules figurant dans le premier et le deuxième membre de l'équation chimique sont différents: une molécule d'azote et trois molécules d'hydrogène (en tout, quatre molécules) s'unissent pour donner deux molécules d'ammoniac. Puisque la pression résulte des chocs des molécules contre les parois du récipient, toutes les autres conditions étant égales, elle sera d'autant plus grande que le nombre de molécules par unité de volume est grand. Par suite, une réaction qui évolue avec augmentation du nombre de molécules des gaz s'effectue à une pression plus grande, et une réaction qui entraîne une

diminution du nombre de molécules conduit à une diminution de la pression. Partant de là, on peut formuler la conclusion sur l'influence de la pression sur l'équilibre d'une réaction chimique de la manière suivante:

*Lorsque l'on fait croître la pression en comprimant le volume du système, l'équilibre se déplace dans le sens où le nombre de molécules gazeuses diminue, donc dans le sens qui favorise une diminution de la pression ; lorsqu'on diminue la pression, l'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation du nombre de molécules gazeuses entraînant une augmentation de la pression.*

Dans le cas de réaction où le nombre de molécules gazeuses ne varie pas, l'équilibre ne sera pas affecté par une compression ou une dilatation du système. Par exemple, dans le système

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

l'équilibre n'est pas affecté par une variation de volume; le rendement en HI ne dépend donc pas de la pression.

*Rupture de l'équilibre par changement de température.* Pour la majorité des réactions chimiques l'équilibre se déplace lors du changement de température du système. Le facteur dont dépend le sens de déplacement de l'équilibre chimique est le signe de l'effet thermique de la réaction. On démontre que *lorsque l'on fait croître la température, l'équilibre se déplace dans le sens favorisant l'évolution de la réaction endothermique, et lorsque la température diminue, dans le sens d'évolution de la réaction exothermique.*

Ainsi la synthèse de l'ammoniac correspond à une réaction exothermique

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad + 92{,}4 \text{ kJ}$$

Par suite d'une élévation de la température, l'équilibre dans le système $H_2$—$N_2$—$NH_3$ doit se déplacer à gauche, donc dans le sens de la décomposition de $NH_3$, puisque ce processus absorbe de la chaleur.

La synthèse de l'oxyde d'azote (II) est une réaction endothermique

$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad - 180{,}5 \text{ kJ}$$

Toute élévation de la température du système $N_2$—$O_2$—NO déplace l'équilibre à droite, dans le sens de la formation de NO.

Les régularités qui se dégagent des exemples de déplacement d'équilibre considérés ci-dessus sont des cas particuliers d'un principe général exprimant l'influence des différents facteurs sur l'équilibre des systèmes. Ce principe, connu sous le nom du *principe de Le Chatelier*, se laisse formuler pour le cas de l'équilibre chimique de la manière suivante:

*Chaque fois qu'un système à l'état d'équilibre est soumis à une action extérieure, il s'y produit des processus tendant à déplacer l'équilibre dans un sens contrariant cette action extérieure.*

En effet, l'introduction dans le système de l'un des réactifs fait que l'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à la disparition du corps ajouté. Lorsqu'on augmente la pression, le système réagit de manière à la faire baisser; si on élève la température, l'équilibre se déplace dans le sens d'évolution des réactions endothermiques, ce qui entraîne un abaissement de la température.

Le principe de Le Chatelier s'applique non seulement aux réactions chimiques, mais aussi aux processus physico-chimiques; le déplacement de l'équilibre des processus tels que l'ébullition, la cristallisation et la dissolution, sous l'influence d'une action extérieure, s'effectue conformément au principe de Le Chatelier.

**65. Facteurs déterminant le sens d'évolution des réactions chimiques.** Nous avons examiné ci-dessus plusieurs exemples qui montrent que dans certaines conditions toute réaction chimique peut se produire spontanément dans un sens bien déterminé. Ainsi aux basses températures la réaction exothermique de formation de l'eau à l'état de vapeur

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad + 483{,}6 \text{ kJ}$$

se produit pratiquement complètement dans le sens direct *. Mais à température élevée cette réaction commence à évoluer en sens inverse: la vapeur d'eau commence à se décomposer en oxygène et en hydrogène. Dans tous les cas la réaction conduit à un état d'équilibre chimique stable, mais la position de l'équilibre est différente suivant les conditions imposées.

On peut alors se poser la question suivante: quelle est la cause imposant aux processus chimiques un sens d'évolution déterminé, autrement dit quels sont les facteurs dont dépend l'état d'équilibre qui s'instaure?

Il est bien connu que dans le cas de systèmes mécaniques un état d'équilibre stable correspond au minimum de l'énergie potentielle du système considéré. Ainsi une bille se trouvant au point *a* (fig. 70) roule spontanément sur la surface inclinée, son énergie potentielle se transformant d'abord en énergie cinétique de la bille tout entière, puis en énergie d'agitation thermique de ses molécules. Dans la position *b* la bille se trouve dans un état d'équilibre stable.

Il s'impose tout naturellement à l'esprit que les processus chimiques doivent se produire spontanément dans le sens d'une dimi-

* Sans catalyseur, dans les conditions ordinaires, la vitesse de cette réaction est très petite. Mais elle devient grande en présence d'un catalyseur tel que l'amiante platiné.

13—0984

nution de l'énergie interne du système, i.e. dans le sens où l'effet thermique de la réaction est positif. L'expérience montre en effet que dans les conditions normales ce sont surtout les réactions exothermiques qui se produisent spontanément.

Cependant toute tentative d'expliquer le sens des réactions chimiques *uniquement* par leur tendance à diminuer leur énergie interne conduit à des contradictions avec les faits. Ainsi, dès la température ordinaire, on voit se produire spontanément les processus endothermiques de dissolution de nombreux sels ainsi que certaines réactions chimiques endothermiques. A mesure que la température s'élève, un nombre croissant de réactions chimiques commencent à se produire spontanément dans le sens du processus endothermique; à titre d'exemple on peut citer la décomposition de l'eau dont il a été question plus haut, ou la synthèse de l'oxyde d'azote (II) à température élevée:

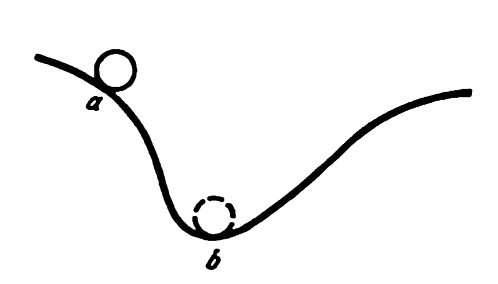



Fig. 70. Bille qui se déplace spontanément de *a* en *b*.

$$^1/_2N_2 + ^1/_2O_2 \rightleftharpoons NO \qquad - 90,4 \text{ kJ}$$

On peut dire encore que le principe de réduction au minimum de l'énergie interne impose que toutes les réactions exothermiques soient complètes, ce qui exclut l'existence de réactions réversibles; or les réactions réversibles existent bien.

Nous savons qu'il existe des systèmes mécaniques dont le comportement ne peut être défini rien que par la tendance à atteindre le minimum d'énergie potentielle. Ces systèmes sont ceux qui comportent un très grand nombre de particules. Par exemple, les molécules de l'air se répartissent dans l'atmosphère terrestre dans une couche de plusieurs kilomètres d'épaisseur sans tomber sur la Terre, quoique le minimum d'énergie potentielle de chaque molécule corresponde à une altitude nulle.

Les systèmes chimiques sont constitués eux aussi par un nombre énorme de particules; il n'est donc pas étonnant que la condition du minimum d'énergie interne ne soit pas le seul facteur déterminant leur comportement.

Afin de donner une idée de la nature d'un autre facteur exerçant une action sur le sens des réactions chimiques, nous allons considérer un processus spontané quelconque mais dénué de tout effet thermique, par exemple, l'expansion d'un gaz raréfié.

Supposons que le gaz à basse pression se trouve dans le ballon *A* du montage représenté sur la figure 71; dans un gaz raréfié les molécules se trouvent à grandes distances les unes des autres, et de ce fait son énergie interne ne dépend pas de sa pression. Le deuxième ballon *B* du montage est vide; si on met les deux ballons en commu-

nication entre eux, le gaz se détend spontanément et occupe les deux ballons. Bien que l'énergie interne du gaz ne varie pas, c'est le processus de détente du gaz qui se produit spontanément, tandis que le processus inverse — une compression spontanée du gaz, ne se produit pas.

Pour expliquer les raisons de l'évolution du processus dans un seul sens nous considérerons un système ne comportant qu'un petit nombre de molécules. Supposons que ces deux ballons ne renferment que deux molécules que nous noterons 1 et 2. Une répartition uniforme du gaz dans les deux ballons correspondant à un état *macroscopique* * déterminé du gaz peut être réalisée par deux *états microscopiques*:

| A | B |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 2 | 1 |

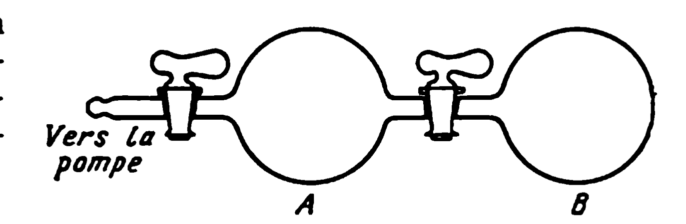



Fig. 71. Récipients accouplés: le récipient *A* contient un gaz à basse pression, le récipient *B* est vide.

L'état macroscopique correspondant au cas où tout le gaz se trouve dans un seul ballon (ballon *A*, par exemple) se réalise par un seul état microscopique

| A | B |
|---|---|
| 1, 2 | — |

Il est clair que la *probabilité d'un certain état macroscopique du système est d'autant plus grande que le nombre d'états microscopiques permettant de le réaliser est grand.* Dans notre cas, où il n'y a que deux molécules, une répartition uniforme du gaz dans les deux ballons est deux fois plus probable que la concentration du gaz dans le seul ballon *A*.

Supposons que l'on ait maintenant quatre molécules que nous numérotons comme ci-dessus. A la présence de toutes les molécules dans le ballon *A* répond un seul état microscopique

| A | B |
|---|---|
| 1, 2, 3, 4 | — |

* On entend par *état macroscopique* l'état d'un corps défini par des valeurs déterminées de ses *propriétés macroscopiques* (température, pression, volume, etc.) et par *état microscopique* l'état défini par un état bien déterminé de *chacune des particules* qui le constituent (molécules, atomes). Un seul et même état macroscopique correspond à un grand nombre d'états microscopiques différents.

D'autre part, une répartition uniforme des 4 molécules dans les deux ballons peut être réalisée par six états microscopiques différents :

| *A* | *B* | *A* | *B* |
|---|---|---|---|
| 1,2 | 3,4 | 2,3 | 1,4 |
| 1,3 | 2,4 | 2,4 | 1,3 |
| 1,4 | 2,3 | 3,4 | 1,2 |

Nous voyons que la probabilité d'une répartition uniforme des molécules du gaz dans le système de deux ballons est maintenant notablement plus grande que la probabilité de trouver toutes les molécules dans un seul ballon. Il est bien évident qu'une répartition uniforme du gaz sera observée beaucoup plus souvent que sa concentration dans un seul ballon.

Si notre système de deux ballons renfermait six molécules, leur passage dans l'un des ballons (ce qui correspond à une compression spontanée du gaz jusqu'au volume égal à la moitié du volume initial) correspond comme auparavant à un seul état microscopique. A sa répartition uniforme dans les deux ballons correspondent maintenant 20 combinaisons de six molécules, donc 20 états microscopiques différents :

| *A* | *B* | *A* | *B* | *A* | *B* | *A* | *B* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,2,3 | 4,5,6 | 1,3,5 | 2,4,6 | 2,3,4 | 1,5,6 | 2,5,6 | 1,3,4 |
| 1,2,4 | 3,5,6 | 1,3,6 | 2,4,5 | 2,3,5 | 1,4,6 | 3,4,5 | 1,2,6 |
| 1,2,5 | 3,4,6 | 1,4,5 | 2,3,6 | 2,3,6 | 1,4,5 | 3,4,6 | 1,2,5 |
| 1,2,6 | 3,4,5 | 1,4,6 | 2,3,5 | 2,4,5 | 1,3,6 | 3,5,6 | 1,2,4 |
| 1,3,4 | 2,5,6 | 1,5,6 | 2,3,4 | 2,4,6 | 1,3,5 | 4,5,6 | 1,2,3 |

L'effet d'une compression spontanée du gaz, donc la concentration de toutes les molécules dans un seul ballon, s'observera encore moins souvent, et la probabilité d'une répartition uniforme du gaz dans les deux ballons devient encore plus grande.

Nous voyons ainsi qu'à mesure que croît le nombre de molécules, la probabilité d'une répartition désordonnée mais uniforme du gaz dans le système de deux ballons augmente rapidement, tandis que la compression spontanée du gaz devient de moins en moins probable. Comme une quantité macroscopique d'un gaz renferme un très grand nombre de molécules, il est bien évident que dans une expérience réelle la compression spontanée du gaz est un processus pratiquement impossible ; c'est le processus inverse, l'expansion du gaz,

qui s'effectue spontanément, puisqu'il conduit à une répartition uniforme et désordonnée de toutes les molécules dans tout le volume disponible.

L'effet d'expansion d'un gaz illustre le principe selon lequel les *processus évoluent dans le sens de l'état le plus probable*, qui est celui dans lequel les particules sont réparties d'une façon parfaitement désordonnée. *Le sens dans lequel progressent spontanément les réactions chimiques est déterminé par l'action conjuguée de deux facteurs: la tendance du système à atteindre l'état caractérisé par le minimum de l'énergie interne et la tendance à atteindre l'état le plus probable.*

Ainsi, dans l'exemple cité de l'air atmosphérique, la tendance que manifestent les molécules de l'air au minimum de l'énergie potentielle les force à tomber sur la Terre, tandis que la tendance à atteindre la probabilité la plus grande les incite à se répartir dans l'espace d'une façon désordonnée. Sous l'action conjuguée de ces deux tendances il s'établit une répartition équilibrée des molécules qui se caractérise par une concentration décroissante avec l'altitude.

Dans les systèmes sel — eau, le minimum de l'énergie interne correspond le plus souvent à l'état cristallin du sel, mais l'état le plus probable du système se réalise lorsque le sel est réparti d'une façon désordonnée au sein de l'eau liquide. L'action conjuguée de ces deux facteurs conduit à un état d'équilibre qui correspond à une concentration déterminée de la solution aqueuse saturée du sel.

Dans les réactions chimiques la recherche du minimum d'énergie interne impose l'apparition de molécules dont la formation à partir des atomes libère le plus d'énergie. D'autre part, la recherche de l'état le plus probable impose aux réactions le sens dans lequel augmente le nombre de particules (décomposition des molécules en atomes) ou le nombre d'états possibles des atomes.

Ainsi pour la réaction

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad + 92,4 \text{ kJ}$$

la condition du minimum d'énergie interne imposerait une réaction complète dans le sens de la formation de l'ammoniac. Mais l'état le plus probable du système est celui d'un mélange azote-hydrogène qui apparaît lorsque l'ammoniac se décompose totalement puisqu'alors le nombre de molécules gazeuses augmente de deux fois. Sous l'action de ces deux facteurs il s'établit dans ce système un équilibre répondant à chaque température à un rapport déterminé des concentrations de tous les corps.

Dans le cas de la réaction

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \qquad - 180,8 \text{ kJ}$$

le minimum d'énergie interne correspond au mélange d'azote et d'oxygène, l'oxyde d'azote étant complètement décomposé. Comme dans cette réaction le nombre de particules ne varie pas, la probabi-

lité de l'état du système est la même, que la réaction progresse jusqu'à la fin dans le sens direct ou dans le sens inverse. Le nombre d'états possibles des atomes reste également invariable: dans les corps de départ chaque atome d'azote est lié à un atome d'azote et chaque atome d'oxygène est lié à un atome d'oxygène (molécules $N_2$ et $O_2$), et dans le produit de la réaction un atome d'un élément est lié à un atome de l'autre élément (molécule NO). Mais si la réaction n'est que partielle, que ce soit dans un sens ou dans l'autre, la situation est différente. Dans ce cas où coexistent les corps de base et le produit de la réaction, les atomes d'azote et d'oxygène existent dans deux états différents: une partie est liée dans les molécules $N_2$ et $O_2$, et l'autre partie dans les molécules NO. Par suite le nombre d'états microscopiques disponibles et la probabilité de l'état macroscopique correspondant du système augmentent lorsque la réaction est incomplète. Ainsi, le facteur diminution de l'énergie interne favorise la progression de la réaction inverse jusqu'à disparition de l'oxyde d'azote, tandis que le facteur accroissement de la probabilité de l'état favorise sa progression partielle dans le sens direct. L'action simultanée de ces deux facteurs fait qu'au chauffage d'un mélange azote-oxygène une partie du mélange se transforme en NO et il s'établit un équilibre entre les corps de base et le produit de la réaction.

La tendance à passer dans un état d'énergie interne minimale se manifeste également à toutes les températures, tandis que la tendance à réaliser l'état le plus probable est d'autant plus forte que la température est plus élevée. Aussi, aux basses températures, c'est pratiquement le premier facteur qui se manifeste dans la plupart des cas et par suite ce sont les processus exothermiques qui se déroulent spontanément. A mesure que la température s'élève, l'équilibre dans les systèmes chimiques se déplace de plus en plus dans le sens des réactions de décomposition ou d'augmentation du nombre d'états dans lesquels peuvent se trouver les atomes. A chaque température correspond alors un état d'équilibre défini par un rapport déterminé des concentrations des réactifs et des produits de la réaction.

On peut caractériser quantitativement chacun des deux facteurs ainsi que leur action conjuguée à l'aide de grandeurs définies dans la partie de la physique intitulée *thermodynamique*; aussi ces grandeurs sont-elles appelées *grandeurs thermodynamiques*; ce sont notamment l'énergie interne. l'enthalpie, l'entropie et l'énergie de Gibbs.

**66. Grandeurs thermodynamiques. Energie interne et enthalpie.** *L'énergie interne U* d'une substance (ou d'un système) est l'énergie totale des particules qui la constituent (voir aussi § 54). Elle est égale à la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique des particules. L'énergie cinétique est l'énergie des mouvements de translation, d'oscillation et de rotation des particules; l'énergie potentielle est déterminée par les forces d'attraction et de répulsion agissant entre les particules.

L'énergie interne dépend de l'état du corps et sa variation $\Delta U$ accompagnant un processus, auquel participe le corps considéré, peut être déterminée. Supposons qu'un processus quelconque fait passer le système d'un état initial 1 à un état final 2 en produisant un travail $A$ et en absorbant du milieu extérieur une quantité de chaleur $Q$ *. Il est clair que l'énergie interne du système diminue de la quantité $A$, augmente de la quantité $Q$ et dans l'état final sera égale à

$$U_2 = U_1 + Q - A$$

où $U_1$ et $U_2$ représentent l'énergie interne dans l'état initial (1) et dans l'état final (2). En désignant la différence $U_2 - U_1$ par $\Delta U$, l'équation précédente s'écrit

$$\Delta U = Q - A$$

Cette dernière équation exprime la loi de la conservation de l'énergie selon laquelle la variation de l'énergie interne du système ne dépend pas de la manière dont s'est déroulé le processus et se définit seulement par l'état initial et par l'état final du système. Cependant, la partie d'énergie qui sera transformée en travail et celle qui sera transformée en chaleur dépendent du procédé utilisé pour réaliser le processus, ce qui revient à dire que le rapport entre le travail et la chaleur en dépend. Dans le cas particulier où lors du processus aucun travail n'est produit, y compris le travail de dilatation à l'encontre de la pression extérieure (ce qui implique que le volume du système est constant), on aura

$$\Delta U = Q_v$$

où $Q_v$ est la quantité de chaleur absorbée par le système à volume constant.

Cette dernière équation permet de déterminer la variation d'énergie interne dans différents processus. Par exemple, la variation d'énergie interne accompagnant l'échauffement d'un corps à volume constant se laisse déterminer d'après sa capacité calorifique

$$\Delta U = Q_v = nC_v \Delta T$$

où $C_v$ est la capacité calorifique molaire à volume constant; $n$ le nombre de moles du corps; $\Delta T$ la différence entre la température initiale et la température finale du corps.

*Dans le cas d'une réaction chimique s'effectuant à volume constant, la variation d'énergie interne est égale à son effet thermique changé de signe.*

---

* Dans les calculs thermochimiques (cf. § 55) on considère comme positive la chaleur dégagée par le système. En thermodynamique on a convenu de considérer comme positive la chaleur absorbée par le système.

*L'enthalpie.* En chimie il est plus courant d'avoir affaire à des processus évoluant à pression constante. Il est alors commode de mettre en œuvre une nouvelle grandeur nommée *enthalpie* $H$ qui est définie par la relation

$$H = U + PV$$

A pression constante et à la condition que le seul travail produit dans le processus est le travail de dilatation ($A = P\,\Delta V$) *

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ou

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

En comparant la dernière équation avec l'équation de l'énergie interne

$$\Delta U = Q - A$$

on voit que dans les conditions indiquées

$$\Delta H = Q_p$$

où $Q_p$ est la quantité de chaleur absorbée par le système à pression constante.

Cette dernière équation rend possible la détermination des variations d'enthalpie accompagnant les processus les plus divers. Ces déterminations ressemblent à celles de l'énergie interne à cette différence près que toutes les mesures doivent être effectuées à pression constante. Ainsi, lorsqu'on élève la température d'un corps, la variation d'enthalpie se détermine par mesure de la capacité calorifique de ce corps à pression constante

$$\Delta H = Q_p = nC_p\Delta T$$

où $n$ est le nombre de moles de la substance, $C_p$ sa capacité calorifique molaire à pression constante.

Les variations d'enthalpie accompagnant les changements de l'état d'agrégation ou les transformations allotropiques d'un corps sont égales à la chaleur latente, changée de signe, de la transformation considérée (fusion, ébullition, transformations allotropiques, etc.). Enfin, dans le cas d'une réaction chimique, la *variation d'enthalpie est égale à l'effet thermique changé de signe de la réaction effectuée à température et à pression constantes.*

* Le travail ($A$) effectué à l'encontre de la pression extérieure est égal au produit de cette force ($F$) par le chemin parcouru ($\Delta l$) : $A = F\,\Delta l$. Comme la force $F$ est égale à la pression $P$ multipliée par l'aire ($S$) sur laquelle elle s'exerce : $F = PS$, on a $A = PS\,\Delta l = P\,\Delta V$.

De même que l'énergie interne, l'enthalpie caractérise l'état énergétique des substances, mais inclut le travail dépensé pour surmonter la pression extérieure, donc le travail de dilatation. Tout comme l'énergie interne, l'enthalpie dépend de l'état du système considéré, indépendamment de la voie qui avait été empruntée pour parvenir à cet état. Pour les gaz, la différence entre $\Delta U$ et $\Delta H$ enregistrée dans un processus peut être fort importante. Par contre, pour les systèmes où les gaz n'interviennent pas, les variations d'énergie interne et d'enthalpie résultant d'un processus quelconque sont peu différentes l'une de l'autre. Cela tient à ce que les variations de volume ($\Delta V$) accompagnant les processus où ne participent que des phases condensées (état liquide ou état solide) sont généralement très petites, de sorte que la quantité $P\Delta V$ est petite devant $\Delta H$.

**67. Grandeurs thermodynamiques. L'entropie et l'énergie de Gibbs.** Nous avons indiqué au § 65 que la probabilité d'un état macroscopique était d'autant plus grande que le nombre d'états microscopiques correspondants était grand. En règle générale le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné est très grand. Cela tient à ce que le nombre de particules renfermées dans une quantité macroscopique d'une substance quelconque est énorme, les positions et les vitesses des particules étant fort différentes aux températures habituelles.

Il s'est avéré que pour caractériser l'état d'un tel système il était plus commode d'utiliser non pas la probabilité de réalisation d'un état macroscopique donné, mais une grandeur proportionnelle au logarithme de cette probabilité, dénommée entropie. L'*entropie* ($S$) est liée au nombre ($W$) d'états microscopiques équiprobables, permettant de réaliser un état macroscopique donné du système considéré, par l'équation

$$S = k \lg W$$

$k$ étant un coefficient de proportionnalité.

Ce sont les cristaux parfaits près du zéro absolu de température qui possèdent l'entropie minimale. L'entropie d'un cristal comportant des défauts, pris à 0 K, est déjà plus grande, puisque tout écart à une périodicité parfaite peut être réalisé de plusieurs façons différentes. A mesure que la température croît, l'entropie augmente puisqu'augmentent l'agitation thermique des particules et le nombre de procédés de leur répartition. L'entropie croît également lors des changements d'états des corps, de l'état cristallin à l'état liquide et surtout de l'état liquide à l'état gazeux. L'entropie varie également dans les réactions chimiques; ces variations sont particulièrement importantes dans le cas de réactions où varie le nombre de molécules gazeuses; l'entropie croît si le nombre de molécules gazeuses augmente, et décroît si ce nombre diminue.

De même que l'énergie interne et l'enthalpie, l'entropie ne dépend que de l'état du système, mais s'en distingue en ce que sa variation avec la quantité de chaleur mise en jeu dépend du procédé mis en œuvre pour effectuer le processus, donc de sa vitesse.

Nous avons dit plus haut que, suivant le processus considéré, le rapport entre la quantité de chaleur et le travail produit pouvait être différent. Seule la différence des valeurs de ces grandeurs, qui représente la variation d'énergie interne du système, reste indépendante du mode de réalisation du processus. Si le processus évolue rapidement, le travail produit est petit, et s'il évolue lentement, le travail produit s'accroît. Le travail produit atteint sa valeur maximale lorsque le processus progresse à une vitesse infiniment petite, c'est-à-dire en passant par pas infiniment petits d'un état équilibré au suivant, très rapproché du précédent. On dit alors que le processus est *thermodynamiquement réversible*, ou réversible tout court *.

Dans certaines expériences on arrive à réaliser avec une très bonne approximation des processus réversibles. On peut, par exemple, assurer l'évolution pratiquement réversible des réactions d'oxydo-réduction dans les éléments galvaniques (voir § 98), des processus de fusion des corps solides, des processus de vaporisation des liquides.

Dans le cas d'un processus effectué de manière réversible et à température constante, la variation d'entropie est liée à la quantité de chaleur absorbée par l'équation

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

où $Q_{\text{rév}}$ est la quantité de chaleur absorbée par le système au cours d'un processus réversible à température constante, et $T$ la température absolue.

La mise en œuvre de cette équation permet de déterminer, par exemple, la variation d'entropie accompagnant la fusion ou l'ébullition d'une substance.

Elle montre notamment que lorsque le système absorbe une certaine quantité de chaleur, son entropie augmente d'autant plus que la température à laquelle est absorbée la chaleur est plus basse. Ce résultat s'explique comme suit. Communiquons une même quantité de chaleur à deux portions identiques d'une même substance, la première se trouvant, par exemple, à 1 K et l'autre à 1000 K. Il est bien évident que l'accroissement relatif de la vitesse de déplacement des particules, l'augmentation du degré de désordre et la croissance de l'entropie qui en résulte seront plus grands à basse température qu'à température élevée.

L'entropie a la dimension du quotient de l'énergie par la température et on l'exprime le plus souvent en J/K.

On démontre en thermodynamique qu'il est possible d'introduire des fonctions susceptibles de refléter l'influence qu'exercent sur le sens d'évolution d'un processus aussi bien les facteurs tendant à

* On ne doit pas confondre la réversibilité thermodynamique, qui est un mode de réalisation d'un processus, et la réversibilité chimique qui est l'aptitude d'une réaction à évoluer dans le sens direct et inverse.

diminuer l'énergie interne que les facteurs tendant à imposer au système l'état le plus probable. Le signe de la variation de ces fonctions accompagnant une réaction peut servir de critère de l'évolution spontanée d'une réaction. Pour les réactions s'effectuant à température et à pression constantes, on utilise la fonction dite *énergie de Gibbs* ($G$), appelée également *potentiel isobare-isotherme*, *potentiel isobare* ou encore *énergie libre à pression constante*.

L'énergie de Gibbs est liée à l'enthalpie, à l'entropie et à la température par la relation

$$G = H - TS$$

Si la réaction s'effectue à température et à pression constantes (processus dit *isobare-isotherme*), la variation de l'énergie de Gibbs est

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

Pour un processus réversible et isotherme, $\Delta G$ est égal en valeur absolue, mais de signe contraire, au travail utile maximal de ce processus :

$$\Delta G = -A_{\mathbf{max}}$$

On appelle travail utile tout le travail produit au cours du processus, déduction faite du travail de dilatation $P\,\Delta V$.

On démontre qu'*à température et à pression constantes, une réaction évolue spontanément dans le sens qui correspond à une diminution de l'énergie de Gibbs*. Puisque $\Delta G$ est égal au travail utile maximal changé de signe, on peut exprimer cette assertion sous la forme suivante : *ne s'effectuent spontanément que les réactions aux dépens desquelles on peut produire un travail utile.*

Pour une estimation grossière du sens dans lequel se produira à basse et à haute température une réaction donnée, on utilise une forme simplifiée des équations de l'énergie de Gibbs. Aux basses températures, le facteur $T$ étant petit, le produit $T\,\Delta S$ l'est aussi. Par suite, pour les réactions dont l'effet thermique est important, on a $|\Delta H| \gg |T\,\Delta S|$ et on peut donc négliger dans l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

le terme $T\,\Delta S$, ce qui conduit à poser

$$\Delta G \approx \Delta H$$

A haute température où le facteur $T$ est grand, nous avons

$$|\Delta H| \ll |T\,\Delta S|$$

On néglige alors le terme $\Delta H$ dans l'expression de l'énergie de Gibbs et l'on écrit

$$\Delta G \approx -T\,\Delta S$$

Ces égalités approchées montrent qu'aux basses températures c'est le signe de l'effet thermique de la réaction qui détermine en première approximation le sens de la réaction spontanée, tandis qu'aux températures élevées c'est le signe de la variation d'entropie qui sert de critère. Cela implique qu'aux basses températures ne se produisent spontanément que les réactions exothermiques, et aux températures élevées que les réactions donnant lieu à un accroissement de l'entropie.

Il importe de remarquer qu'une valeur négative de $\Delta G$ d'une réaction ne témoigne que de la *possibilité* d'évolution de cette réaction, car en réalité elle peut bien ne pas se produire, ayant une très faible vitesse. Dans ces cas, bien que la condition $\Delta G < 0$ soit satisfaite, la réaction ne s'effectuera pratiquement pas. On devra alors choisir un catalyseur convenable pour augmenter la vitesse de réaction, chose fréquente aux basses températures.

**68. Valeurs standards des grandeurs thermodynamiques. Calculs en thermodynamique chimique.** La valeur de la variation que subit l'énergie de Gibbs dans les réactions chimiques dépend de la température ainsi que de la nature et des concentrations des corps réagissants et des produits de la réaction. Pour faciliter la comparaison mutuelle des réactions, on compare les valeurs de $\Delta G$ rapportées à des *conditions standards*, c'est-à-dire à des concentrations égales des corps (espèces chimiques définies à l'état pur, solutions de concentration égale à 1 mole de soluté par 1000 g de solvant, gaz à des pressions partielles égales à la pression atmosphérique). L'état d'une substance se trouvant dans des conditions standards est appelé *état standard.*

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques caractérisant un corps pris à l'état standard sont dites *valeurs standards.* Les variations que subissent les grandeurs thermodynamiques dans des réactions chimiques, lors desquelles les corps réagissants pris à l'état standard donnent des produits à l'état standard, sont appelées *variations standards* des grandeurs thermodynamiques correspondantes. Les valeurs standards ainsi que leurs variations sont dénotées en adjoignant aux symboles correspondants l'indice «o». Par exemple, l'entropie standard est désignée par $S^\circ$, la variation standard de l'enthalpie par $\Delta H^\circ$ et celle de l'énergie de Gibbs par $\Delta G^\circ$.

La variation standard de l'énergie de Gibbs dans une réaction chimique est liée à la constante d'équilibre de cette réaction par l'équation

$$\Delta G^\circ = -2{,}3 \quad RT \lg K$$

En substituant la valeur $R = 8{,}31$ J/(mole·$K$), cette équation s'écrit

$$\Delta G^\circ = -2{,}3 \cdot 8{,}31 T \lg K = -19{,}1 \quad T \lg K \text{ J/mole}$$

ou bien

$$\Delta G^\circ = -0{,}0191 T \lg K \text{ kJ/mole}$$

A l'aide de cette équation on peut calculer la constante d'équilibre connaissant $\Delta G^\circ$, et inversement, connaissant la valeur expérimentale de la constante d'équilibre, on peut calculer $\Delta G^\circ$ de cette même réaction. Cette équation est valable à toute température, quoiqu'on l'utilise surtout pour $T = 25$ °C (298 K). Cette température a été adoptée comme température standard ; on l'indique en indice inférieur auprès du symbole de la grandeur thermodynamique

$$\Delta G^\circ_{298} = -0{,}0191 \cdot 298 \lg K_{298} \text{ kJ/mole}$$

ou encore

$$\Delta G^\circ_{298} = -5{,}69 \lg K_{298} \text{ kJ/mole}$$

Pour calculer les variations standards de l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs des réactions chimiques, on utilise généralement les valeurs standards de l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs des réactions de formation du corps composé à partir des corps simples dans les conditions standards ($\Delta H^\circ$ et $\Delta G^\circ$). Dans le cas où l'élément forme plusieurs corps simples, on prend le corps simple le plus stable (dans les conditions données). L'enthalpie et l'énergie de Gibbs de formation des corps simples stables sont posées égales à zéro.

Selon la loi de Hess, la *variation standard de l'enthalpie d'une réaction* (ou simplement l'enthalpie standard de la réaction) *est égale à la somme des enthalpies standards de formation des produits de la réaction moins la somme des enthalpies standards de formation des corps de base.* De même la *variation standard de l'énergie de Gibbs d'une réaction* (ou simplement énergie de Gibbs standard) *est égale à la somme des énergies de Gibbs standards de formation des produits de la réaction moins la somme des énergies de Gibbs standards de formation des corps de base.* La sommation s'effectue en tenant compte du nombre de moles des corps participant à la réaction, conformément à son équation chimique.

On a consigné dans le tableau 8 les valeurs standards de l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs de formation à 25 °C (298 K) de certains composés. Le lecteur trouvera des données de ce type dans des aide-mémoire et des recueils de données physico-chimiques, par exemple dans le « Recueil des grandeurs physico-chimiques » de K. Michtchenko et A. Ravdel, septième édition russe, 1974 *.

---

* Dans ce recueil comme dans d'autres on trouve les valeurs de l'enthalpie standard de formation ($\Delta H^\circ_{\text{form}}$) et de l'entropie standard ($S^\circ$) des substances. Pour calculer l'énergie de Gibbs de formation ($\Delta G^\circ_{\text{form}}$) des corps composés, on doit calculer d'abord l'entropie standard de formation ($\Delta S^\circ_{\text{form}}$), puis se servir de la formule

$$\Delta G^\circ_{\text{form}} = \Delta H^\circ_{\text{form}} - T\,\Delta S^\circ_{\text{form}}$$

*Tableau 8*

**Valeurs standards de l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs de formation de certains composés à 298 K (25 °C)**

Les états d'agrégation des corps sont désignés par les symboles : g – gazeux, l – liquide, s – solide

| Substance | $\Delta H^\circ_{form}$, kJ/mole | $\Delta G^\circ_{form}$, kJ/mole | Substance | $\Delta H^\circ_{form}$, kJ/mole | $\Delta G^\circ_{form}$, kJ/mole |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ (corindon) | —1676 | —1582 | HBr (g) | —34,1 | —51,2 |
| $CH_4$ (g) | —74,9 | —50,8 | HI (g) | +26,6 | +1,8 |
| $C_2H_2$ (g) | +226,8 | +208,4 | $H_2O$ (g) | —241,8 | —228,6 |
| $C_2H_4$ (g) | +52,3 | +68,2 | $H_2O$ (l) | —285,8 | —237,2 |
| CO (g) | —110,5 | —137,1 | $H_2S$ (g) | —20,9 | —33,6 |
| $CO_2$ (g) | —393,5 | —394,4 | MgO (s) | —601,8 | —569,6 |
| CaO (s) | —635,5 | —604,2 | $NH_3$ (g) | —46,2 | —16,7 |
| $ClO_2$ (g) | +105 | +122,3 | $NH_4Cl$ (s) | —314,2 | —203,2 |
| $Cl_2O$ (g) | +75,7 | +93,4 | NO (g) | +90,2 | +86,6 |
| $Cl_2O_7$ (l) | +251 | ... | $NO_2$ (g) | +33 | +51,5 |
| $Cr_2O_3$ (s) | —1141 | —1059 | $N_2O$ (g) | +82,0 | +104,1 |
| CuO (s) | —162,0 | —129,4 | $OF_2$ (g) | +25,1 | +42,5 |
| FeO (s) | —264,8 | —244,3 | $SO_2$ (g) | —296,9 | —300,2 |
| $Fe_2O_3$ (s) | —822,2 | —740,3 | $SO_3$ (g) | —395,8 | —371,2 |
| HF (g) | —270,7 | —272,8 | $SiO_2$ (α-quartz) | —910,9 | —856,7 |
| HCl (g) | —91,8 | —94,8 | | | |

***Exemple* 1.** Calculer $\Delta H^\circ_{298}$, la chaleur de réaction à 298 K et à pression constante et $\Delta G^\circ_{298}$ pour la réaction

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$$

*Calcul de $\Delta H^\circ_{298}$ et de la chaleur de réaction.* Nous trouvons dans le tableau 8 $\Delta H^\circ_{form}$ de $Fe_2O_3$ (—822,2 kJ/mole) et de $Al_2O_3$ (—1676 kJ/mole) à 298 K. La somme algébrique de ces valeurs est

$$\Delta H^\circ_{298} = -1676 - (-822{,}2) = -853{,}8 \text{ kJ}$$

Etant donné que la variation d'enthalpie est égale et de signe contraire à la chaleur de réaction à température et à pression constantes (voir § 66), l'équation thermochimique de notre réaction s'écrit

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe \quad +853{,}8 \text{ kJ}$$

Aux basses températures le signe de la variation d'enthalpie peut servir de critère du sens éventuel de la réaction. La valeur négative de $\Delta H^\circ$ que fournit le calcul indique que la réaction est susceptible de se produire spontanément à des températures peu élevées ; comme la valeur absolue de $\Delta H^\circ$ est grande, on peut supposer que cette réaction pourrait évoluer dans le sens direct dans des conditions extérieures peu différentes des conditions standards.

*Calcul de $\Delta G^\circ_{298}$ de la réaction.* On tire du tableau 8 les valeurs de $\Delta G^\circ_{form}$ pour $Fe_2O_3$ (—740,3 kJ/mole) et pour $Al_2O_3$ (—1582 kJ/mole) à 298 K ; leur somme est égale à

$$\Delta G^\circ_{298} = -1582 - (-740{,}3) = -831{,}7 \text{ kJ}$$

La valeur négative de $\Delta G^\circ_{298}$ confirme la conclusion que nous avons faite ci-dessus sur la base de l'évaluation de $\Delta H^\circ_{298}$ de la réaction. Le fait que les valeurs de $\Delta H^\circ_{298}$ et de $\Delta G^\circ_{298}$ soient peu différentes tient notamment à ce que dans cette réaction le nombre de molécules gazeuses ne varie pas (dans notre exemple, ni les réactifs ni les produits de la réaction ne sont gazeux). Dans les cas où le nombre de molécules gazeuses varie, l'entropie du système doit varier fortement (puisque le passage à l'état gazeux s'accompagne d'une intensification du désordre moléculaire!), ce qui entraîne non seulement une grande différence entre les valeurs numériques de $\Delta H^\circ$ et de $\Delta G^\circ$, mais ces grandeurs peuvent être de signes contraires (voir l'exemple 2 ci-dessous). Aussi, dans ces cas, le signe de $\Delta H^\circ_{298}$ ne peut servir de critère du sens d'évolution spontanée de la réaction.

La grande valeur absolue de $\Delta G^\circ_{298}$ de la réaction considérée permet d'affirmer que cette réaction est susceptible d'évoluer dans le sens direct non seulement à la température standard (25 °C), mais aussi à d'autres températures. Dans le cas où la valeur absolue $\Delta G^\circ_{298}$ est petite et pour les réactions s'accompagnant d'une variation du nombre de molécules gazeuses, on ne peut tirer une telle conclusion ; dans ces cas il faut connaître la variation de $\Delta G^\circ$ avec la température.

***Exemple* 2.** Calculer $\Delta H^\circ_{298}$, la chaleur de réaction à 298 K et à pression constante et $\Delta G^\circ_{298}$ pour la réaction

$$CuO + C = Cu + CO$$

*Calcul de $\Delta H^\circ_{298}$ de la réaction.* On tire du tableau 8 les valeurs de $\Delta H^\circ_{form}$ du CuO (—162,0 kJ/mole) et de CO (—110,5 kJ/mole) à 298 K. Formons leur somme :

$$\Delta H^\circ_{298} = -110{,}5 - (-162{,}0) = 51{,}5 \text{ kJ}$$

L'équation thermodynamique est donc

$$CuO + C = Cu + CO \quad -51{,}5 \text{ kJ}$$

La valeur de $\Delta H^\circ_{298}$ est positive, mais petite en valeur absolue; elle ne peut donc servir de critère du sens de la réaction même à températures peu élevées, d'autant plus qu'elle donne lieu à une variation du nombre de molécules gazeuses.

*Calcul de $\Delta G^\circ_{298}$ de la réaction.* Le tableau 8 donne les valeurs de $\Delta G^\circ_{form}$ à 298 K pour CuO (—129,4 kJ/mole), et pour CO (—137,1 kJ/mole). Leur somme est

$$\Delta G^\circ_{298} = -137{,}1 - (-129{,}4) = -7{,}7 \text{ kJ}$$

Cette valeur de $\Delta G^\circ_{298}$ est elle aussi petite en valeur absolue et négative. On peut en inférer que dans les conditions standards la réaction peut se produire dans le sens direct, mais on ne peut présager le sens de son évolution dans d'autres conditions.

Les signes différents de $\Delta H^\circ_{298}$ et $\Delta G^\circ_{298}$, résultant de ce que le nombre de molécules gazeuses augmente dans la réaction, impliquent un accroissement de l'entropie. C'est la raison de l'évolution spontanée d'une réaction endothermique de réduction du cuivre.

***Exemple* 3.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction :

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Déterminons d'abord la valeur de $\Delta G^\circ_{298}$ de cette réaction. Nous prenons dans le tableau 8 les valeurs de $\Delta G^\circ_{form}$ à 298 K pour $NH_3$ (—16,7 kJ/mole), HCl (—94,8 kJ/mole) et $NH_4Cl$ (—203,2 kJ/mole). En faisant la somme :

$$\Delta G^\circ_{298} = -203{,}2 - (-16{,}7 - 94{,}8) = -91{,}7 \text{ kJ}$$

Portons cette valeur de $\Delta G^\circ_{298}$ dans l'équation (cf. p. 205)

$$\Delta G^\circ_{298} = -5{,}69 \lg K_{298}$$

Nous obtenons

$$-91{,}7 = -5{,}69 \lg K_{298}$$

D'où

$$\lg K_{298} \approx 16$$

i.e.

$$K_{298} = \frac{1}{[NH_3][HCl]} \approx 10^{16}$$

La grande valeur de la constante d'équilibre indique qu'à la température standard l'équilibre de la réaction

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

est fortement déplacé à droite, ce qui permet d'affirmer qu'à 25 °C le chlorure d'ammonium est un composé stable.

CHAPITRE VII

# L'EAU ET LES SOLUTIONS

## L'eau

**69. L'eau dans la nature. Son importance pour l'humanité.** A l'état naturel l'eau se trouve aussi bien à l'état libre qu'à l'état lié. A l'état libre elle existe dans tous les états d'agrégation. A l'état de vapeur elle fait partie de l'air atmosphérique. L'eau liquide constitue les bassins superficiels et souterrains. A l'état solide (glace) l'eau se trouve pour l'essentiel dans les régions polaires du globe terrestre.

Tous les bassins naturels sont importants pour l'homme. Un rôle particulièrement important revient à l'océan mondial qui est le milieu d'habitation d'un grand nombre d'espèces animales et végétales. L'exploitation des ressources biologiques des mers et de l'océan s'effectue de nos jours à une échelle gigantesque. Ainsi, en 1971, on a péché 52 millions de tonnes de poissons de mer, 5 millions de tonnes de mollusques, de crustacés et d'autres habitants des mers.

L'océan n'est pas seulement une source de produits d'alimentation. Du fond marin on extrait actuellement du pétrole et du gaz, en quantités atteignant 20 % de la production mondiale. On trouve au fond de l'océan des concrétions, c'est-à-dire des formations de minéraux, riches en fer, en manganèse et en cobalt. Dans l'eau des océans se trouvent à l'état dissous les sels de tous les métaux. Les teneurs en sels de sodium et de magnésium sont suffisamment importantes pour que l'extraction du magnésium de l'eau de mer soit dès maintenant économiquement justifiée. Les sels des autres métaux s'y trouvent en concentrations beaucoup plus petites, mais compte tenu de l'énorme masse de l'océan, ses ressources en métaux relativement rares y sont fort imposantes. Par exemple, la masse totale de l'uranium contenue dans l'océan mondial est égale à 4 milliards de tonnes, et celle du lithium à 200 milliards de tonnes. Il n'existe pas encore de technologie d'extraction des métaux des eaux océaniques qui soit rentable, mais les recherches s'intensifient. Il n'y a aucun doute que dans l'avenir les eaux océaniques constitueront une source industrielle de production de nombreux métaux.

14—0984

L'océan est un réservoir illimité d'eau pure que l'on peut obtenir par dessalement. Pour pouvoir faire des prévisions météorologiques, il est indispensable de connaître les lois de mouvement des masses d'eau de l'océan et celles régissant son interaction avec l'atmosphère.

Ces quelques points de repère suffisent pour faire comprendre toute l'importance d'études exhaustives de l'océan. Les recherches y sont poursuivies à grande échelle par des organisations scientifiques nationales et internationales.

Les substances qui se trouvent dans les eaux océaniques s'y trouvent dans l'un des états suivants : ionique, moléculaire, colloïdal (cf. chapitre X) ou de suspension. La majorité des substances dissoutes sont des sels ou des gaz. A l'état de gaz dissous, ce sont l'oxygène et l'azote qui prédominent.

L'oxygène dissous provient de l'atmosphère. A toutes les profondeurs il est consommé par la respiration des organismes animaux et végétaux et par la décomposition bactérienne des matières organiques. La teneur en oxygène est la plus grande dans la couche supérieure des eaux océaniques et varie selon la température de 0,2 à 1 millimole/l.

L'atmosphère est également la source de l'azote contenu dans l'eau des océans. Un litre d'eau renferme environ 0,5 millimole d'azote.

On y trouve encore à l'état dissous du gaz carbonique. Il réagit avec l'eau, ce qui donne lieu à plusieurs réactions réversibles

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Ces différents équilibres se modifient aisément avec les variations de la teneur en $CO_2$ de l'atmosphère, de la température et de l'intensité des processus biologiques se produisant dans l'eau. Aussi caractérise-t-on la teneur de l'eau de mer en gaz carbonique en indiquant la somme des concentrations de $CO_2$, $H_2CO_3$, $HCO_3^-$ et $CO_3^{2-}$ (gaz carbonique total).

L'eau de mer a un goût salé et amer. Si on vaporise l'eau de mer, le résidu de sels renferme 78 % de chlorure de sodium. C'est le chlorure de sodium qui confère à l'eau de mer son goût salé. Elle renferme aussi des quantités notables de sels de magnésium qui confèrent à l'eau de mer un goût amer. La presque totalité des sels contenus dans les eaux océaniques (99,99 % de la masse totale des sels dissous) est constituée par 11 ions dits principaux : $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$ (et $CO_3^{2-}$), $Br^-$, $F^-$, $H_2BO_3^-$, $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $K^+$ et $Sr^{2+}$.

Dans la partie prépondérante de l'océan la teneur totale en sels est comprise entre 3,4 et 3,5 % (en masse). Il est bien évident qu'à proximité des embouchures des cours d'eau la teneur totale en sels de l'eau de mer (*salinité* de l'eau) est plus petite. La salinité varie légèrement par suite de l'évaporation de l'eau ou des précipitations atmosphériques. Cependant les quantités relatives des ions principaux contenus en pleine mer sont pratiquement invariables et ne

dépendent pas de l'endroit où on les détermine. Aussi pour mesurer la salinité de l'eau en un point donné de l'océan, il suffit de déterminer sa teneur en l'un des ions principaux. Généralement on détermine la teneur en ion chlorure. D'autre part, on peut déterminer la salinité de l'eau de mer en mesurant sa conductibilité électrique.

L'eau des fleuves et de la plupart des lacs renferme moins de sels que les eaux océaniques; l'eau dite douce renferme surtout des sels renfermant les ions: $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Na^{+}$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$ et $Cl^-$ (cf. § 212).

On trouve de l'eau libre dans les profondeurs de la Terre où elle peut occuper les pores, les fentes et les cavités des roches. La teneur en sels des eaux souterraines varie dans de larges limites. Les eaux souterraines à faible teneur en sels sont depuis longtemps utilisées par l'homme.

Une partie considérable de la surface terrestre est couverte par des glaciers. Ils occupent près de 11 % de la terre et près de 7 % de la surface de l'océan. Dans les régions polaires l'épaisseur des glaces atteint 3 à 4 kilomètres. Près des $^2/_3$ de l'eau douce de la Terre se trouvent sous forme de glace.

L'état de la couche de neige et de glace détermine les oscillations climatiques et les variations du niveau de l'océan mondial. A côté de l'océan, de la terre et de l'atmosphère terrestre les glaciers appartiennent aux principaux constituants du milieu naturel. Aussi les glaciers sont-ils l'objet d'études poussées au même titre que l'océan.

La condensation de la vapeur d'eau se trouvant dans l'atmosphère terrestre se traduit par des précipitations. La condensation commence en général sur des particules solides qui parviennent dans l'atmosphère de différentes façons. Une partie importante de ces particules est constituée par des sels qui proviennent des embruns résultant de l'agitation de l'océan. Ces fines gouttelettes d'eau de mer sont entraînées par les courants d'air ascendants et transportées dans les couches supérieures de l'atmosphère; l'eau s'évapore en laissant de petits cristaux de sels qui, se trouvant dans une atmosphère sursaturée en vapeur d'eau, servent de germes de condensation. C'est ainsi que se forment les nuages qui sont des formations atmosphériques constituées par des gouttelettes d'eau ou de petits glaçons. Les particules constituant les nuages ont un diamètre compris entre 4 et 140 μm. Lorsque leurs dimensions deviennent plus grandes, elles ne peuvent plus subsister à l'état de suspension et commencent à tomber sous forme de précipitations atmosphériques.

En général l'eau de pluie ne contient que de petites quantités de sels, de gaz dissous de l'air, ainsi que d'autres impuretés. Les précipitations qui se produisent dans les régions côtières peuvent être plus riches en sels. La quantité globale de substances minérales introduites dans le sol avec les précipitations atmosphériques est assez importante. Les précipitations atmosphériques déposent sur

chaque kilomètre carré de la surface terrestre une quantité de composés azotés renfermant en moyenne près de 700 kg d'azote par an.

Le volume total de l'eau libre existant sur la Terre est estimé à 1450 millions de km³. De cette masse totale il revient à l'océan 1370 millions de km³, aux glaciers près de 30 millions de km³ et aux fleuves et lacs 0,5 million de km³ seulemen . La quantité d'humidité contenue dans l'atmosphère correspond à 0,013 million de km³ d'eau liquide. Il est plus difficile d'évaluer la quantité d'eau contenue dans les profondeurs terrestres; le volume des lacs souterrains est estimé à 0,25 million de km³.

De nombreux minerais formant les roches contiennent de l'eau à l'état lié. Suivant que l'eau est plus ou moins solidement liée aux minerais, on distingue l'eau de constitution, l'eau de cristallisation et l'eau d'adsorption. C'est la première qui est le plus fortement liée et elle n'est libérée par un minerai donné que dans un intervalle de températures bien déterminé qui ne saurait être inférieur à 300 °C. L'eau de cristallisation (cf. § 75) est libérée à plus basse température et l'eau d'adsorption (cf. § 109) est dégagée par chauffage à 100-110 °C.

L'eau joue un rôle très important dans la vie des plantes, des animaux et de l'homme. Selon les conceptions modernes, l'origine de la vie est rattachée à l'océan. Dans tout organisme l'eau constitue le milieu au sein duquel s'effectuent les processus chimiques assurant l'activité vitale de l'organisme. L'eau elle-même participe à un grand nombre de réactions biochimiques.

Dans ses activités l'homme utilise très largement l'eau. L'eau douce est utilisée en agriculture, dans toutes les branches de l'industrie et dans la construction. Les tableaux 9 et 10 permettent de se faire une idée des quantités d'eau consommée.

Actuellement on consomme dans le monde entier pour les besoins industriels et domestiques des populations ~150 km³ d'eau douce par an. Mais on prélève aux sources quatre fois plus d'eau, soit près de 600 km³ par an. La différence est constituée par les eaux récupé-

*Tableau 9*

**Consommation d'eau en U.R.S.S. en 1975**

| Usager | Consommation d'eau, en km³/an |
|---|---|
| Irrigation en agriculture | 168,1 |
| Pisciculture | 45,6 |
| Production d'énergie électrique et thermique | 39,5 |
| Industrie | 38,1 |
| Fourniture d'eau aux centres urbains | 16,2 |
| Fourniture d'eau aux centres ruraux | 10,0 |

*Tableau 10*

**Quantités d'eau consommées par quelques processus technologiques**

| Processus technologique | Masse d'eau (t) dépensée par tonne de produit |
|---|---|
| Raffinage du pétrole | 30 |
| Fabrication de l'acier | 120 |
| Fabrication de l'aluminium | 1500 |
| Fabrication de fibres synthétiques | 2000 |
| Fabrication de la streptomycine | $2 \cdot 10^6$ |

rées (eaux d'égout) que l'on déverse dans les retenues d'eau. Ces eaux récupérées contiennent des substances dissoutes polluant les bassins d'eau naturels. Pour prévenir la pollution, on fait passer les eaux usées à travers les installations de purification, puis avant de les déverser dans les bassins naturels, on les dilue avec de l'eau naturelle pure. Cette dilution des eaux usées consomme près de 5000 km$^3$ d'eau pure. Or, c'est un volume fort important puisque tous les fleuves du monde ont un débit annuel de 40 000 km$^3$ environ. Aussi, dans nombre de régions industrielles des pays développés, on commence à manquer d'eau douce.

Il apparaît ainsi que la principale raison de la pénurie d'eau douce réside ni dans le volume de sa consommation, ni dans une consommation sans retour, mais bien dans la pollution des bassins naturels par les eaux usées industrielles et domestiques et la nécessité de les diluer avec de l'eau pure. Aussi dans différents pays, en premier lieu dans les pays socialistes, l'utilisation des ressources d'eau est mise sous le contrôle de l'Etat.

A côté de l'épuration des eaux usées, on utilise un autre procédé de protection des eaux naturelles contre la pollution. Ce procédé consiste à modifier les technologies qui polluent les eaux. Ces modifications consistent, d'une part, à réduire la consommation d'eau et, d'autre part, à créer des cycles technologiques fermés dans lesquels l'eau est purifiée et remise en circuit, ce qui permet d'utiliser un même volume d'eau un grand nombre de fois. La consommation d'eau fraîche se trouve ainsi grandement diminuée et le rejet des eaux usées dans les bassins naturels est pratiquement supprimé.

Néanmoins la consommation d'eau fraîche ne cesse de croître du fait de l'augmentation de la population du globe terrestre et de l'accroissement du volume de la production. Ainsi se pose le problème de l'utilisation des eaux des mers et des océans. Vu sa grande salinité, l'eau de mer ne peut être que rarement utilisée telle quelle. Son utilisation industrielle et domestique exige que l'eau de mer soit pré-

alablement soumise au dessalement. On dispose actuellement de plusieurs procédés pour débarrasser l'eau de mer ou les eaux industrielles des substances dissoutes, utilisant la distillation, des procédés mettant en œuvre des membranes, des processus chimiques et biologiques.

La distillation de l'eau est le procédé le plus ancien et toujours le plus répandu; son inconvénient majeur est la grande dépense d'énergie. Une variante d'avenir de ce procédé est son association à l'énergétique atomique. Le fonctionnement des centrales atomiques s'accompagne de la libération de grandes quantités de chaleur; la chaleur dégagée dans les réacteurs est captée pour assurer la distillation de l'eau de mer. Ont déjà été mises en exploitation des stations industrielles mixtes pour la production de l'électricité, de l'eau douce et parfois pour l'extraction des composés de valeur contenus en faibles concentrations dans l'eau de mer.

On utilise également des procédés d'épuration de l'eau faisant usage de membranes. Ces procédés sont mis en œuvre surtout pour l'épuration des eaux usées industrielles et des eaux faiblement salines des bassins naturels (le procédé serait trop coûteux pour le dessalement de l'eau de mer). Un des procédés à membranes est décrit au § 78.

Parmi les procédés chimiques, citons le dessalement par formation d'hydrates avec les substances gazeuses (cf. § 72) et surtout par échange des ions (cf. § 212). Les méthodes biologiques sont surtout appliquées à l'épuration des eaux usées industrielles; elles sont fondées sur l'aptitude de certains microorganismes d'absorber ou de décomposer sélectivement des composés contenus dans l'eau polluée.

**70. Propriétés physiques de l'eau.** L'eau pure est un liquide transparent et incolore. Lors de la transformation de l'état solide à l'état liquide, sa densité augmente au lieu de décroître, comme c'est le cas pour la presque totalité des substances. Lorsque sa température passe de 0 °C à 4 °C, sa densité augmente légèrement. A 4 °C la densité de l'eau atteint sa plus grande valeur, puis décroît à mesure que la température s'élève.

Si lors de sa solidification la densité de l'eau diminuait, en hiver les couches supérieures des eaux naturelles ayant atteint la température de 0 °C descendraient au fond, faisant place à des couches plus chaudes, jusqu'à ce que toute la masse de l'eau atteigne la température de 0 °C. Ensuite l'eau, se transformant en glace, les blocs de glace auraient coulé au fond et toute la pièce d'eau aurait gelé jusqu'au fond. Dans de telles conditions de nombreuses formes de vie auraient été impossibles dans l'eau. Or, comme c'est à 4 °C que l'eau possède sa plus grande densité, le brassage de ses différentes couches cesse dès que cette température se trouve atteinte. Lorsque la température continue à baisser, la couche la plus froide ayant

une densité plus faible reste à la surface, s'y solidifie, ce qui empêche les couches sous-jacentes de se refroidir et de se solidifier.

Une autre propriété encore présente une très grande importance pour la nature; c'est que l'eau possède une capacité calorifique anomalement grande (4,18 J/g·K). Aussi la nuit, ainsi que dans la période de transition de l'été à l'hiver, l'eau se refroidit-elle lentement, tandis que le jour ou durant la transition de l'hiver à l'été, elle s'échauffe aussi lentement et constitue ainsi un régulateur de la température du globe terrestre.

Puisqu'à la fusion de la glace le volume occupé par l'eau diminue, l'application d'une pression extérieure diminue sa température de fusion. Ce résultat découle du principe de Le Chatelier. Considérons en effet de l'eau liquide et de la glace en équilibre à 0 °C. Selon le principe de Le Chatelier, la pression augmentant, l'équilibre doit se déplacer dans le sens de la formation de la phase occupant un volume plus petit à cette température. Comme dans ce cas c'est la phase liquide, l'application d'une pression à 0 °C transforme la glace en eau, ce qui signifie que la température de fusion de la glace diminue lorsque la pression augmente.

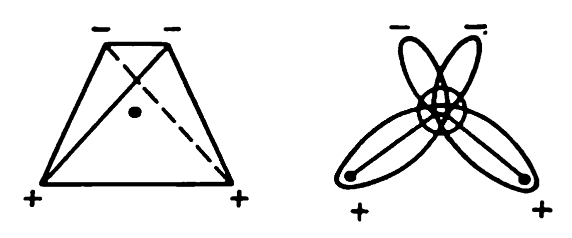


Fig. 72. Représentation schématique de la structure d'une molécule d'eau.

La molécule d'eau a une configuration angulaire, les noyaux atomiques qui la constituent sont disposés aux sommets d'un triangle isocèle, à la base duquel on trouve deux protons, le troisième sommet étant occupé par le noyau de l'atome d'oxygène. Les distances internucléaires O—H sont égales à 0,1 nm environ et la distance entre les noyaux des atomes d'hydrogène est d'environ 0,15 nm. Sur les huit électrons de la couche extérieure de l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau

$$\mathrm{H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H}$$

deux doublets électroniques sont engagés dans les liaisons de covalence O—H, les quatre électrons restants constituent deux doublets électroniques non partagés.

Nous avons indiqué au § 43 que dans la molécule d'eau l'atome d'oxygène se trouve dans l'état hybride $sp^3$. Par suite, l'angle de valence HOH (104,3°) est peu différent de l'angle tétraédrique (109,5°). Dans les liaisons O—H les électrons sont décalés vers l'oxygène qui est l'atome électronégatif, et de ce fait les atomes d'hydrogène portent des charges effectives positives (fig. 72). Les doublets électroniques non partagés placés sur les orbitales hybrides

*sp*³ sont décalés par rapport au noyau de l'atome d'oxygène, ce qui provoque l'apparition de deux pôles négatifs.

A l'état de vapeur la masse moléculaire est égale à 18 et correspond à la formule la plus simple de l'eau. La masse moléculaire de l'eau liquide que l'on détermine par étude de ses solutions dans d'autres solvants (cf. § 80) est cependant plus grande. Ce résultat suggère que dans l'eau liquide les molécules forment des associations, c'est-à-dire des groupements complexes de molécules d'eau. Cette conclusion se trouve confirmée par les valeurs anomalement élevées des températures de fusion et d'ébullition de l'eau (voir fig. 58). Nous avons déjà expliqué au § 47 que l'association des molécules d'eau résulte de l'établissement entre elles de liaisons hydrogène.

Dans l'eau à l'état solide (glace) l'atome d'oxygène de chaque molécule établit deux liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau contiguës selon le schéma

où les liaisons hydrogène sont représentées en pointillé. La figure 73 donne un schéma de la structure spatiale de la glace. L'établissement de liaisons hydrogène conduit à une répartition spatiale des molécules d'eau telle que les molécules se touchent par leurs pôles de signes contraires. Les molécules se répartissent par couches, chaque molécule étant en liaison avec trois molécules de cette même couche et encore avec une molécule de la couche adjacente. La structure cristalline de la glace est l'une des moins denses puisqu'on y trouve des vides dont les dimensions sont supérieures à celles de la molécule d'eau.

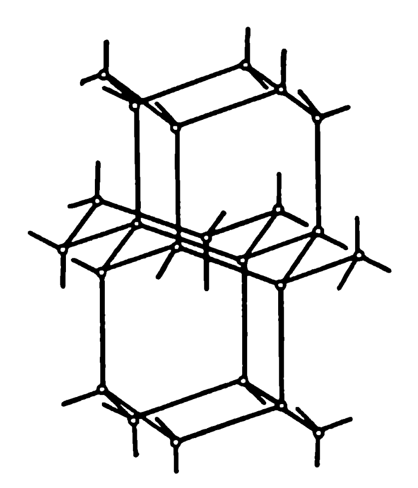


Fig. 73. Représentation schématique de la structure de la glace.

Lorsque la glace fond, une partie seulement des liaisons hydrogène sont rompues, de sorte qu'aux températures proches de 0 °C il subsiste dans l'eau liquide des restes de la structure de la glace et des molécules isolées qui s'en sont détachées. Ces molécules

isolées peuvent s'incruster dans les vides de la structure de la glace, accroissant ainsi la densité d'empilement des molécules. C'est pour cette raison qu'à la fusion le volume de l'eau diminue et sa densité augmente.

La température s'élevant, les liaisons hydrogène se désagrègent, le volume de l'eau continue à diminuer et sa densité à augmenter. Entre 0 °C et 4 °C cet effet prédomine sur l'effet de la dilatation thermique, et la densité de l'eau augmente. Lorsque la température de l'eau devient supérieure à 4 °C, l'intensification de l'agitation thermique des molécules devient suffisante pour que l'effet de dilatation prédomine, et la densité de l'eau commence à décroître. A 4 °C la densité de l'eau atteint donc sa plus grande valeur.

Lorsque l'on chauffe l'eau, une partie de la chaleur apportée est dépensée pour rompre les liaisons hydrogène (l'énergie de rupture de ces liaisons dans l'eau est d'environ 25 kJ/mole). C'est ce qui explique la grande valeur de la chaleur spécifique de l'eau.

Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau ne sont complètement détruites que lorsque l'eau liquide passe à l'état de vapeur.

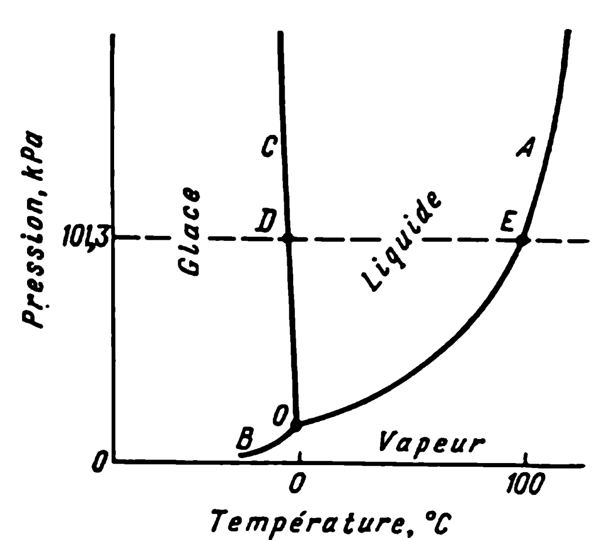



Fig. 74. Diagramme d'état de l'eau dans la région des basses pressions.

**71. Diagramme d'état de l'eau.** Un *diagramme d'état* est la représentation graphique des relations existant entre les différentes grandeurs caractérisant l'état d'un système. Les diagrammes d'état sont largement utilisés en chimie. Pour les systèmes à un seul constituant on utilise généralement les diagrammes d'état représentant la relation entre la température et la pression. On les appelle *diagrammes P—T*.

La figure 74 est une représentation schématique (les échelles n'y sont pas strictement représentées) du diagramme d'état de l'eau. A tout point du diagramme correspondent des valeurs bien déterminées de la température et de la pression.

Ce diagramme définit pour des valeurs déterminées de la température et de la pression les états thermodynamiquement stables de l'eau. Il est constitué de trois courbes délimitant dans le champ défini par toutes les valeurs possibles de $T$ et de $P$ trois régions où l'eau se trouve à l'état solide, liquide et gazeux.

Examinons chacune de ces courbes en commençant par la courbe $OA$ (fig. 74); cette courbe sépare la région d'existence de l'eau li-

quide de celle de la vapeur. Représentons-nous un cylindre préalablement évacué, dans lequel on introduit une certaine quantité d'eau liquide que l'on a débarrassée de toutes les impuretés, y compris les gaz dissous. Le cylindre est muni d'un piston qui est immobilisé dans une certaine position (fig. 75). Au bout de quelque temps une partie de l'eau s'évapore et au-dessus de l'eau liquide règne une atmosphère de vapeur saturante. On peut mesurer la pression de la vapeur d'eau et s'assurer qu'elle est indépendante aussi bien de la position du piston que du temps. Si on élève la température de l'ensemble et que l'on mesure à nouveau la pression de la vapeur saturante, on constatera que la pression s'est accrue. En répétant ces mesures à différentes températures, on établit la dépendance de la tension de la vapeur saturante par rapport à la température. La courbe *OA* est la représentation graphique de cette dépendance et les points figuratifs situés sur cette courbe définissent les couples de valeurs de la température et de la pression correspondant à l'équilibre entre l'eau liquide et sa vapeur ; c'est dire que le liquide et la vapeur coexistent. La courbe *OA* est la *courbe d'ébullition* ou courbe d'équilibre eau liquide — vapeur d'eau. On a consigné dans le tableau 11 les valeurs de la tension de vapeur saturante à plusieurs températures.

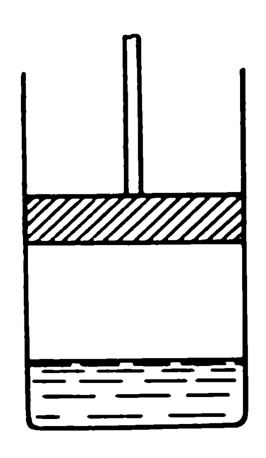


Fig. 75. Cylindre contenant de l'eau en équilibre avec la vapeur d'eau.

Essayons d'établir dans le cylindre une pression différente de la pression d'équilibre, une pression plus faible par exemple. Pour cela on débloquera le piston et on le relèvera. Au premier instant la pression dans le cylindre se trouvera bien réduite, mais très rapidement l'équilibre se rétablira parce qu'une quantité supplémentaire d'eau se vaporisera et la pression reprendra sa valeur d'équilibre. Ce n'est que lorsque toute l'eau sera vaporisée qu'il sera possible

*Tableau 11*

**Tension de vapeur saturante à plusieurs températures**

| Température, °C | Tension de vapeur saturée | | Température, °C | Tension de vapeur saturée | |
|---|---|---|---|---|---|
| | kPa | mm Hg | | kPa | mm Hg |
| 0 | 0,61 | 4,6 | 50 | 12,3 | 92,5 |
| 10 | 1,23 | 9,2 | 60 | 19,9 | 149 |
| 20 | 2,34 | 17,5 | 70 | 31,2 | 234 |
| 30 | 4,24 | 31,8 | 80 | 47,4 | 355 |
| 40 | 7,37 | 55,3 | 100 | 101,3 | 760 |

de réaliser dans le cylindre une pression plus petite que la pression d'équilibre à la température considérée. Il en résulte que tous les points situés sur le diagramme d'état à droite et au-dessous de la courbe *OA* se trouvent dans la région d'existence de la vapeur d'eau. Pour augmenter la pression au-dessus de sa valeur d'équilibre il suffit d'abaisser le piston jusqu'au niveau de l'eau liquide. Autrement dit, tous les points figuratifs situés au-dessus ou à gauche de la courbe *OA* correspondent au domaine d'existence de la phase liquide.

Voyons jusqu'où s'étendent à gauche les domaines d'existence de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. Choisissons deux points dans chacun de ces domaines et suivons les droites horizontales passant par ces points en allant de droite à gauche. Ce déplacement correspond à une baisse de température à pression constante de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. On sait fort bien que si l'on refroidit l'eau à la pression atmosphérique, elle se solidifie dès que l'on atteint la température de 0 °C. En reprenant cette expérience à d'autres pressions on définit la courbe *OC* qui représente la jonction entre les domaines d'existence de l'eau liquide et de la glace. C'est la courbe d'équilibre eau liquide — glace, autrement dit la *courbe de fusion* de la glace définissant les couples de valeurs de $T$ et de $P$ où l'eau liquide et la glace sont en équilibre.

En parcourant vers la gauche les droites horizontales tracées dans le champ de la vapeur d'eau, on arrive de même à définir une courbe *OB*. Cette dernière est la *courbe de sublimation* caractérisant l'équilibre entre la vapeur d'eau et la glace. Elle définit les couples de valeurs de $T$ et de $P$ correspondant à l'équilibre vapeur d'eau — glace.

Les trois courbes que nous avons définies se coupent en un point *O*. Les coordonnées de ce point sont l'unique couple de valeurs de $T$ et de $P$ auxquelles coexistent les trois phases: glace, eau liquide, vapeur. C'est le *point triple*.

L'étude de la courbe de fusion a été poursuivie jusqu'aux très grandes pressions, ce qui a permis de mettre en évidence plusieurs variétés allotropiques de la glace (non indiquées sur le diagramme de la figure 74).

La courbe d'ébullition se termine à droite au *point critique*. A la *température critique* correspondant à ce point, les grandeurs caractérisant les propriétés physiques de la phase liquide et de la phase de vapeur deviennent identiques et toute différence entre ces phases s'estompe complètement.

L'existence de la température critique a été mise en évidence en 1860 par D. I. Mendéléev lors d'une étude des propriétés des liquides. Il démontra qu'au-dessus du point critique aucune substance ne peut subsister à l'état liquide. Ce résultat fut confirmé en 1869 par Endrews.

Les températures et les pressions critiques sont différentes suivant les substances. Par exemple, pour l'hydrogène $t_{cr} = -239,9$ °C,

$p_{cr}$ = 1,30 MPa, pour le chlore $t_{cr}$ = 144 °C, $p_{cr}$ = 7,71 MPa, pour l'eau $t_{cr}$ = 374,2 °C, $p_{cr}$ = 22,12 MPa.

L'eau se distingue de la plupart des autres substances par le fait que la température de fusion de la glace diminue à mesure que la pression appliquée augmente (cf. § 70). Cette particularité ressort du diagramme d'état où la courbe *OC* croît en obliquant vers la gauche ; en général les courbes de fusion montent en obliquant vers la droite.

Les transformations successives que subit l'eau à la pression atmosphérique sont reflétées sur le diagramme par des points ou des segments de droite disposés sur la droite horizontale passant par l'ordonnée $p$ = 101,3 kPa (760 mm Hg). La fusion de la glace ou la cristallisation de l'eau est marquée par le point *D* (fig. 74), l'ébullition de l'eau correspond au point *E*, l'échauffement ou le refroidissement de l'eau correspond au segment *DE*, etc.

Pour de nombreux corps présentant un intérêt technique ou scientifique, on dispose de diagrammes d'état. Ces diagrammes sont en principe analogues à celui de l'eau. Ils peuvent cependent présenter diverses particularités propres aux substances étudiées. On connaît, par exemple, des substances dont le point triple se situe à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Dans ces cas l'échauffement des cristaux à la pression atmosphérique conduit non pas à leur fusion, mais à leur *sublimation*, la phase solide passant directement à l'état de vapeur.

**72. Propriétés chimiques de l'eau.** Les molécules d'eau sont stables à l'échauffement. Cependant, au-dessus de 1000 °C, la vapeur d'eau commence à se décomposer en donnant de l'hydrogène et de l'oxygène :

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

La décomposition que subit un corps, lorsqu'on élève sa température, est désignée sous le nom de *dissociation thermique*. La dissociation thermique de l'eau s'effectue en absorbant de la chaleur. Selon le principe de Le Chatelier, sa décomposition doit être d'autant plus intense que la température est plus élevée. Cependant à 2000 °C le degré de dissociation thermique de l'eau est encore inférieur à 2 %, ce qui indique que l'équilibre entre la vapeur d'eau et les produits de sa dissociation (hydrogène et oxygène) est encore fortement déplacé vers la formation de molécules d'eau. Au-dessous de 1000 °C cet équilibre correspond pratiquement à l'existence des seules molécules d'eau.

On utilise plusieurs méthodes pour la détermination du degré de dissociation thermique d'une substance. L'un de ces procédés est fondé sur le principe de l'« équilibre gelé ». Si on refroidit rapidement les produits de la dissociation formés à haute température, l'équilibre n'a pas le temps de se déplacer lors d'un refroidissement rapide, et à basse température il ne se modifie pratiquement

pas, la réaction de recombinaison des produits étant très lente. On arrive ainsi à conserver à basse température les proportions qui se sont établies entre les corps à une température élevée. Ces proportions peuvent donc être déterminées par analyse chimique.

L'eau est une substance fortement réactive. Les oxydes d'un grand nombre de métaux et de non-métaux s'unissent à l'eau pour donner des bases ou des acides; certains sels forment avec l'eau des cristallohydrates (cf. § 75). Les métaux les plus actifs réagissent avec l'eau en libérant de l'hydrogène.

L'eau possède également le pouvoir catalytique. En l'absence de traces d'eau certaines réactions parmi les plus ordinaires ne se produisent pas: le chlore ne réagit pas avec les métaux, l'acide fluorhydrique n'attaque pas le verre, le sodium ne s'oxyde pas à l'air.

L'eau peut former des combinaisons avec de nombreux corps qui dans les conditions ordinaires sont gazeux, en donnant ce qu'il est convenu d'appeler des « hydrates de gaz ». Citons à titre d'exemple les composés: $Xe \cdot 6H_2O$, $Cl_2 \cdot 8H_2O$, $C_2H_6 \cdot 6H_2O$, $C_3H_8 \cdot 17H_2O$ qui se précipitent sous forme de cristaux à des températures comprises entre 0 et +24 °C et également lorsqu'on augmente la pression du gaz correspondant. Ces composés apparaissent grâce au fait que les molécules du gaz (l'« invité ») viennent se loger dans les interstices intermoléculaires existant dans la structure de l'eau (l'« hôte »); on les appelle *composés d'insertion* ou *clathrates.*

Dans les clathrates il ne s'établit entre les molécules « invitées » et les molécules « hôtes » que de faibles liaisons intermoléculaires; la molécule qui loge dans un interstice du cristal n'arrive pas à s'en échapper que pour des raisons spatiales. Aussi les clathrates sont-ils des composés instables ne pouvant exister qu'à des températures relativement basses.

On utilise les clathrates pour la séparation des hydrocarbures et des gaz rares. Depuis peu on utilise avec succès la formation et la décomposition des clathrates de gaz (propane et autres) pour le dessalement de l'eau. En injectant sous pression dans l'eau salée le gaz choisi, on obtient des cristaux de clathrates, ressemblant aux cristaux de glace, tandis que les sels restent en solution. La masse cristalline, ressemblant à de la neige, est séparée de la solution mère, puis rincée. Ensuite on décompose les clathrates par élévation de température ou par diminution de la pression ambiante pour obtenir le gaz initial et de l'eau douce; le gaz est à nouveau utilisé pour former des clathrates. Ce procédé est très économique et s'effectue dans des conditions peu sévères, ce qui le rend apte à être utilisé à l'échelle industrielle pour le dessalement de l'eau de mer.

*L'eau lourde.* Lorsque l'on soumet à l'électrolyse une eau renfermant, à côté des molécules $H_2O$, d'infimes quantités d'eau lourde $D_2O$ constituée par l'isotope lourd de l'hydrogène, ce sont surtout les molécules $H_2O$ qui sont dissociées. Par suite, si on fait durer l'électrolyse pendant longtemps, le résidu s'enrichit

en molécules $D_2O$. C'est en soumettant plusieurs fois de suite à l'électrolyse ces résidus que l'on réussit à obtenir, en 1933, une petite quantité d'eau constituée presqu'à 100 % de molécules $D_2O$ ; cette eau a été dénommée eau lourde.

Les propriétés de l'eau lourde diffèrent notablement de celles de l'eau ordinaire (tableau 12). Les réactions auxquelles participe l'eau lourde sont plus lentes que dans le cas de l'eau ordinaire. L'eau lourde est utilisée en qualité de ralentisseur de neutrons dans les réacteurs nucléaires.

*Tableau 12*

**Propriétés de l'eau lourde et de l'eau ordinaire**

| Propriétés | $H_2O$ | $D_2O$ |
|---|---|---|
| Masse moléculaire | 18 | 20 |
| Température de congélation, °C | 0 | 3,8 |
| Température d'ébullition, °C | 100 | 101,4 |
| Densité à 25°C, g/cm³ | 0,9971 | 1,1042 |
| Température du maximum de densité, °C | 4 | 11,6 |

## Les solutions

Les solutions jouent un rôle important dans la vie et l'activité pratique de l'homme. Ainsi, les processus d'assimilation de la nourriture par l'homme et les animaux s'effectuent en faisant passer les produits alimentaires en solution. Tous les liquides physiologiques sont des solutions (sang, lymphe, etc.). Les productions industrielles fondées sur des processus chimiques font généralement appel à des solutions.

**73. Propriétés des solutions et processus de dissolution.** On appelle solution tout système homogène, qu'il soit solide ou liquide, qui est constitué par deux ou plusieurs constituants dont les proportions relatives peuvent varier dans de larges limites. Les solutions les plus importantes sont les solutions liquides, et ce sont elles qui font l'objet des paragraphes qui suivent.

Toute solution comporte des solutés et un *solvant* ; un solvant est un milieu au sein duquel les substances dissoutes sont uniformément réparties sous forme de molécules ou d'ions. On désigne sous le nom de solvant le constituant qui existe à l'état pur dans le même état d'agrégation que la solution qu'il est susceptible de produire (par exemple dans le cas d'une solution aqueuse d'un sel, le solvant est tout naturellement l'eau). Si avant dissolution les deux constituants se trouvaient dans le même état d'agrégation (par exemple, alcool et eau), on considérera comme solvant le constituant dont la proportion dans la solution est la plus grande.

L'homogénéité propre aux solutions est cause de leur grande ressemblance avec les composés chimiques. Le dégagement de chaleur qui accompagne la dissolution de certaines substances témoigne de l'existence d'interactions chimiques entre le solvant et le soluté. Les solutions se distinguent des composés chimiques en ce que la composition des solutions peut varier dans de larges limites. D'autre part, on décèle dans les propriétés des solutions de nombreuses propriétés de leurs constituants, ce qui dans les composés chimiques est exclu. De par la variabilité de leur composition, les solutions se rapprochent des mélanges mécaniques, mais s'en distinguent par leur homogénéité. Les solutions se placent donc à mi-chemin entre les mélanges mécaniques et les composés chimiques.

La dissolution d'un cristal dans un solvant liquide s'effectue de la manière suivante. Lorsqu'on immerge le cristal dans un solvant liquide, des molécules se détachent de sa surface. Les molécules libérées se répartissent uniformément dans tout le volume du solvant par diffusion (voir § 78). Les molécules se détachent de la surface du cristal grâce à leurs propres vibrations dans le cristal, ainsi que grâce à l'effet d'attraction qu'exercent sur elles les molécules du solvant. Ce processus devrait se poursuivre jusqu'à dissolution complète de toute quantité de cristaux, n'était le processus inverse de cristallisation qui se manifeste simultanément. Les molécules qui sont passées en solution, entrant en collision avec la surface du cristal, y sont soumises à des forces d'attraction et réintègrent le réseau cristallin. Il est bien évident que la reprécipitation des molécules de la solution sera d'autant plus rapide que leur concentration sera plus grande. Or, comme la concentration du soluté dans la solution croît à mesure que progresse la dissolution, il arrive un moment où la vitesse de dissolution devient égale à la vitesse de cristallisation. Il s'établit alors un état d'équilibre dynamique caractérisé par ce que le nombre de molécules passant en solution par unité de temps est égal au nombre de molécules réintégrant le réseau cristallin dans le même laps de temps. Une solution qui est en équilibre avec le corps soluble est appelée *solution saturée.*

**74. Concentration d'une solution.** On n'utilise les solutions saturées que dans des cas relativement rares. Dans la majorité des cas on met en œuvre des solutions *non saturées* dont la concentration est plus petite que celle d'une solution saturée.

*La concentration d'une solution est la quantité de soluté renfermée dans une quantité déterminée de la solution ou du solvant.* Une solution est dite *concentrée* si la concentration du soluté est grande, et elle est dite *diluée* dans le cas contraire.

On peut exprimer la concentration d'une solution de plusieurs manières différentes. Dans la pratique chimique on exprime la concentration d'une solution en indiquant:

1. *Le nombre d'unités de masse (le nombre de grammes, par exemple) du soluté contenu dans 100 unités de masse (100 grammes, par exemple) de la solution (concentration en pour cent de masse).* Par exemple, une solution à 15 % de chlorure de sodium correspond à 100 g de solution renfermant 15 g de NaCl et 85 g d'eau.

2. *Le nombre de moles de soluté contenues dans* 1 l *de solution.* La concentration exprimée de cette manière est la molarité dont le symbole est $M$. Ainsi la désignation $2M$ $H_2SO_4$ correspond à une solution d'acide sulfurique renfermant deux moles par litre, soit 196 g de $H_2SO_4$.

3. *Le nombre d'équivalents du soluté renfermés dans un litre de solution.* On dit alors que l'on a affaire à une *concentration équivalente* appelée encore *normalité* d'une solution dont le symbole est n. Ainsi 2n $H_2SO_4$ désigne une solution d'acide sulfurique renfermant deux équivalents par litre, soit 98 g de $H_2SO_4$.

4. *Le nombre de moles de soluté dissoutes dans* 1000 *g de solvant.* La concentration ainsi définie est la *molalité* dont le symbole est $m$. Ainsi $2m$ $H_2SO_4$ désigne une solution d'acide sulfurique telle que l'on trouve dans 1000 g d'eau deux moles de $H_2SO_4$. A la différence de la molarité, la molalité ne varie pas avec la température.

5. *Le rapport du nombre de moles d'une substance donnée au nombre total de moles de toutes les substances contenues dans une solution.* La concentration est alors exprimée en fraction molaire d'une substance donnée; on la désigne par $N_1$ lorsqu'il s'agit du solvant, et par $N_2$, $N_3$, etc., lorsqu'il s'agit des corps dissous. Pour la solution d'une substance dans une autre, la fraction molaire du soluté $N_2$ est donnée par

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

où $n_1$ et $n_2$ sont les nombres de moles du solvant et du soluté.

En utilisant des solutions dont la concentration est indiquée par la normalité, il est facile de calculer le rapport des volumes de ces solutions que l'on doit mélanger pour que les corps dissous réagissent complètement entre eux. Supposons que l'on fasse réagir $V_1$ litres d'une solution de normalité $N_1$ de la substance 1 avec $V_2$ litres d'une solution de normalité $N_2$ de la substance 2. Il s'ensuit qu'à la réaction prennent part $N_1V_1$ équivalents de la substance 1, et $N_2V_2$ équivalents de la substance 2. Or, puisque les réactions s'effectuent entre les quantités équivalentes des réactifs, on a

$$V_1N_1 = V_2N_2$$

ou

$$V_1 : V_2 = N_2 : N_1$$

*Les volumes des solutions des corps réagissants sont inversement proportionnels aux normalités des solutions.*

A l'aide de cette relation on peut non seulement calculer à l'avance les volumes des solutions que l'on doit mettre en œuvre pour effectuer une réaction, mais aussi déterminer les concentrations des solutions par mesure des volumes consommés par une réaction.

*Exemple* 1. Combien de millilitres d'une solution 0,3 n de chlorure de sodium doit-on ajouter à 150 ml d'une solution 0,16 n de nitrate d'argent pour assurer la précipitation de tout l'argent se trouvant en solution sous forme de chlorure d'argent ?

En portant ces valeurs numériques dans l'équation ci-dessus on trouve

$$\frac{150}{V}=\frac{0,3}{0,16}$$

d'où

$$V_2=\frac{0,16\cdot 150}{0,3}=80 \text{ ml}$$

*Exemple* 2. Pour neutraliser 40 ml d'une solution d'acide sulfurique on a dû verser dans cette solution 24 ml d'une solution 0,2 n d'alcali. Déterminer la normalité de la solution de $H_2SO_4$.

En désignant par $x$ la normalité de la solution d'acide sulfurique, on a :

$$40 : 24 = 0,2 : x$$

d'où

$$x=\frac{24\cdot 0,2}{40}=0,12 \text{ n}$$

**75. Les hydrates et les hydrates cristallins.** La plupart des substances cristallines se dissolvent dans les liquides en absorbant de la chaleur. D'autre part, lorsqu'on dissout dans l'eau l'hydroxyde de sodium, le carbonate de potassium, le sulfate de cuivre anhydre et nombre d'autres substances, on observe une élévation de température notable. Un dégagement de chaleur accompagne également la dissolution dans l'eau de certaines substances liquides et de tous les gaz.

*On appelle chaleur de dissolution d'un corps la quantité de chaleur absorbée (ou dégagée) lors de la dissolution d'une mole de substance.*

La chaleur de dissolution est dite négative si la dissolution s'accompagne d'une absorption de chaleur; elle est positive si la dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Ainsi, par exemple, la chaleur de dissolution du nitrate d'ammonium est égale à —26,4 kJ/mole et celle de l'hydroxyde de potassium à +55,6 kJ/mole, etc. *

Le processus de dissolution donne lieu à une importante croissance de l'entropie du système; cela tient à ce que, du fait d'une répartition uniforme des particules du corps dissous parmi les par-

* La valeur de la chaleur de dissolution dépend de la quantité de solvant et de la température à laquelle s'effectue la dissolution. Les valeurs citées se rapportent à une température de 18 à 20 °C et à une grande quantité d'eau (1 mole de soluté pour 200 à 800 moles d'eau).

ticules du solvant, le nombre d'états microscopiques disponibles augmente fortement. Aussi, bien que le processus de dissolution de la plupart des cristaux soit endothermique, la variation de l'énergie de Gibbs est négative et le processus est spontané.

Lorsque les cristaux se dissolvent, ils se désagrègent, ce qui entraîne une consommation d'énergie. La dissolution devrait donc s'accompagner d'une absorption de chaleur. Lorsqu'on observe un dégagement de chaleur, on doit en inférer qu'entre le soluté et le solvant se manifeste une certaine interaction libérant plus d'énergie qu'il ne s'en consomme pour désagréger l'édifice cristallin.

En effet, actuellement il est établi que lors de la dissolution de nombreuses substances leurs molécules (ou leurs ions) établissent des liaisons avec les molécules du solvant pour former des composés désignés sous le nom de *solvates* (du verbe latin *solvere* — dissoudre); ce processus est la *solvatation.* Dans le cas particulier où le solvant est l'eau, ces composés sont appelés *hydrates* et le processus de leur formation est le processus d'*hydratation.*

La formation des solvates s'effectue différemment selon la nature du corps soluble. Lorsque l'on dissout un corps ionique, les molécules du solvant sont retenues auprès des ions par les forces d'attraction électrostatiques. On dit alors que l'interaction est du type ionique-dipolaire. A celle-ci peut se superposer une interaction du type donneur-accepteur. Dans ce dernier cas les ions du corps dissous assument généralement le rôle d'accepteurs et les molécules du solvant celui de donneurs de doublets électroniques. Il est bien évident que cela ne peut avoir lieu que si les molécules du solvant possèdent des doublets électroniques non partagés (par exemple, l'eau ou l'ammoniaque). Les hydrates qui apparaissent du fait d'interactions donneur-accepteur sont un cas particulier des combinaisons complexes que l'on étudiera au chapitre XVIII.

Lorsque le corps dissous possède une structure moléculaire, la formation des solvates résulte d'interactions dipôle-dipôle. Les dipôles du corps dissous peuvent être soit permanents (si ses molécules sont polaires), soit induits (cas de molécules non polaires).

Mendéléev a émis dans les années 80 du XIX$^{e}$ siècle l'hypothèse et donné la justification de celle-ci sur l'existence d'hydrates dans les solutions aqueuses; il estimait en effet que la dissolution est un processus non seulement physique, mais également chimique, et que les corps dissous forment avec leurs solvants des combinaisons, puisque l'étude des chaleurs de dissolution en témoigne.

Une autre preuve de la nature chimique du processus de dissolution est fournie par le fait que la précipitation de nombreux corps en solution aqueuse conduit à la formation de cristaux renfermant de l'eau dite de cristallisation (voir ci-dessous); chaque molécule du corps dissous s'associe un nombre déterminé de molécules d'eau. Mendéléev écrivait à ce propos: « Cela permet de penser que même

dans les solutions peuvent exister à l'état liquide des combinaisons analogues des corps dissous et des solvants même si elles y sont partiellement décomposées ».

Les hydrates sont généralement des composés instables se décomposant à l'évaporation des solutions. Mais il en existe d'autres qui sont à tel point stables que l'eau fait partie des cristaux formés. Les substances cristallines dans la composition desquelles entre de l'eau sont appelées *hydrates cristallins* et l'eau qu'ils renferment est l'*eau de cristallisation.*

On représente la composition des hydrates cristallins par des formules indiquant la quantité d'eau qu'ils renferment. Ainsi l'hydrate cristallin de sulfate de cuivre renfermant 5 moles d'eau pour une mole de $CuSO_4$ est représenté par la formule $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; l'hydrate cristallin de sulfate de sodium (sel de Glauber) est représenté par la formule $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

La solidité des liaisons entre les molécules des substances et les molécules d'eau de cristallisation est variable suivant le cristallohydrate considéré. Nombreux sont les composés qui perdent leur eau de cristallisation dès la température ambiante. Ainsi les cristaux transparents de carbonate de sodium ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) perdent facilement leur eau de cristallisation, acquièrent d'abord un aspect trouble, puis se désagrègent en poudre. Dans d'autres cas, la déshydratation des cristallohydrates exige un chauffage assez intense.

Le processus de formation des hydrates s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Lorsqu'on dissout un corps soumis à l'hydratation, l'effet thermique global résulte de la chaleur propre de dissolution et de la chaleur d'hydratation. Le processus de dissolution est endothermique, tandis que l'hydratation est un processus exothermique; par suite, l'effet thermique résultant, égal à la somme algébrique de ces deux effets partiels, peut être aussi bien positif que négatif.

**76. La solubilité.** On appelle solubilité l'aptitude des corps à se dissoudre dans un solvant. *Pour mesure de la solubilité d'un corps dans des conditions données on prend la concentration de sa solution saturée.* Par conséquent on peut exprimer la solubilité par les mêmes procédés que ceux utilisés pour la concentration, par exemple, par le pourcentage de la masse du corps dissous dans la masse de la solution saturée ou bien par le nombre de moles du corps dissous contenues dans un litre de la solution saturée. On exprime également la solubilité en indiquant le nombre d'unités de masse du corps anhydre, nécessaire pour saturer dans des conditions données 100 unités de masse du solvant; ce mode d'expression de la solubilité est parfois appelé *coefficient de solubilité.*

La solubilité des corps dans l'eau est fort variable. On dit d'un corps qu'il est fortement soluble si on arrive à en dissoudre 10 g dans 100 g d'eau; si la quantité du corps pouvant être dissoute dans

100 g d'eau est inférieure à 1 g, on dit qu'il est peu soluble, et si cette quantité est inférieure à 0,01 g, on dit que le corps est pratiquement insoluble.

On ne connaît pas encore les fondements sur lesquels pourrait être fondée la prévision des valeurs de la solubilité. On sait cependant que les corps constitués par des molécules polaires et les corps à liaison ionique sont plus solubles dans les solvants polaires (eau, alcools, ammoniaque), tandis que les substances non polaires sont plus solubles dans les solvants non polaires (benzène, sulfure de carbone).

La dissolution de la plupart des corps solides s'accompagne d'une absorption de chaleur. La raison en est qu'il faut dépenser une grande quantité d'énergie pour détruire l'édifice cristallin d'un corps solide; la chaleur dégagée par la formation d'hydrates (plus généralement des solvates) n'est pas toujours suffisante pour compenser cette dépense d'énergie. En appliquant le principe de Le Chatelier à l'équilibre entre un corps cristallin et sa solution saturée

$$\text{Cristal} + \text{Solvant} \rightleftarrows \text{Solution saturée} \pm Q$$

on arrive à conclure que lorsque la dissolution du corps s'accompagne d'une absorption d'énergie, une élévation de température doit accroître sa solubilité. Dans le cas où l'énergie d'hydratation (ou de solvatation) est suffisamment grande pour que le processus de dissolution dégage de la chaleur, la solubilité doit décroître lorsque la température augmente. C'est ce qui se produit, par exemple, pour les processus de dissolution dans l'eau des alcalis, de nombreux sels de lithium, de magnésium, d'aluminium.

Il est pratique d'exprimer la variation de la solubilité en fonction de la température sous une forme graphique en traçant les courbes de solubilité. Pour ce faire, on porte en abscisses la température et en ordonnées la solubilité correspondante.

La figure 76 représente les courbes de solubilité de plusieurs corps. Les courbes de solubilité fortement ascendantes des nitrates de potassium, de plomb et d'argent reflètent le fait que la solubilité de ces corps augmente fortement avec la température. La solubilité du chlorure de sodium ne varie que faiblement avec la température et la courbe correspondante est presque horizontale. La courbe de solubilité du sulfate de sodium représentée sur la figure 77 a une allure plus compliquée. Jusqu'à 32 °C la solubilité augmente fortement, puis à 32 °C on voit apparaître sur la courbe de solubilité une cassure au-delà de laquelle la courbe descend lentement. On en conclut que la solubilité du sulfate de sodium atteint son maximum à 32 °C. L'existence d'un maximum de solubilité s'explique dans ce cas par ce qu'au-dessous de 32 °C la solution saturée est en équilibre avec le cristallohydrate $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ dont la dissolution s'accompagne d'une absorption de chaleur; à plus haute température, la

solution saturée est en équilibre avec le sulfate de sodium anhydre $Na_2SO_4$ dont la dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Lors de la dissolution dans l'eau des corps solides, le volume du système ne varie que fort peu. Par suite la solubilité des corps solides est pratiquement indépendante de la pression.

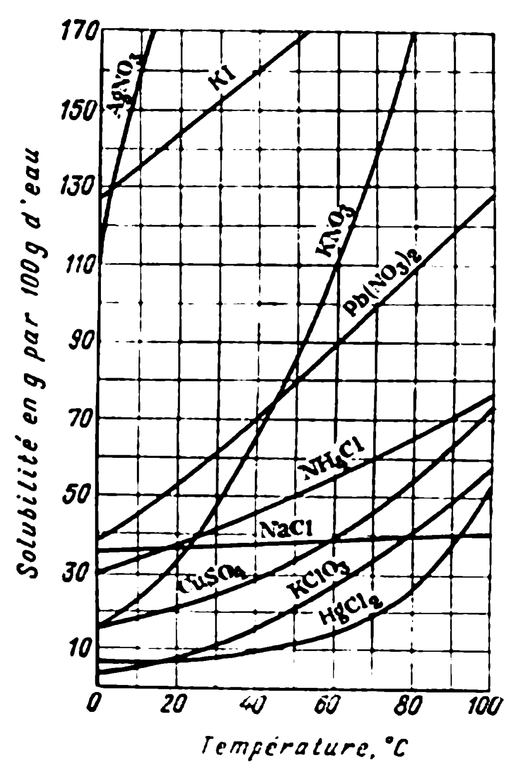



Fig. 76. Variation de la solubilité dans l'eau de quelques sels en fonction de la température.

Les liquides peuvent également se dissoudre dans des liquides. Certains sont complètement solubles les uns dans les autres, se mélangent donc en toutes proportions, comme l'eau et l'alcool par exemple, d'autres ne sont que partiellement solubles. Si on mélange, par exemple, de l'éther éthylique avec de l'eau, il se forme deux couches superposées, la couche du haut étant une solution saturée d'eau dans l'éther et celle du bas une solution saturée d'éther dans l'eau. Dans la plupart des cas la solubilité mutuelle limitée des liquides augmente avec la température jusqu'à ce qu'à une certaine température la solubilité mutuelle devienne complète.

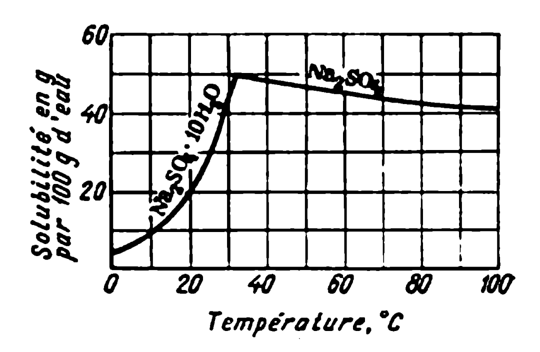



Fig. 77. Variation de la solubilité dans l'eau du sulfate de sodium en fonction de la température.

La température à laquelle la solubilité mutuelle de deux liquides devient complète est la *température critique de dissolution*. C'est ainsi qu'au-dessous de 66,4 °C le phénol n'est que partiellement soluble dans l'eau, et l'eau n'est que partiellement soluble dans le phénol. La température de 66,4 °C est la température critique de dissolution du système phénol-eau, puisqu'à partir de cette température ils sont complètement solubles l'un dans l'autre.

Comme dans le cas de la dissolution des corps solides, la dissolution mutuelle de deux liquides ne donne généralement pas lieu à une importante variation de volume. Ainsi la solubilité mutuelle des liquides ne dépend que faiblement de la pression et n'augmente

notablement qu'aux très hautes pressions (de l'ordre des milliers d'atmosphères).

Si nous introduisons dans un système de deux liquides immiscibles une troisième substance, susceptible de se dissoudre dans les deux liquides, cette substance se répartit entre les deux liquides en quantités proportionnelles à ses solubilités dans chacun d'eux. On peut donc énoncer la *loi de répartition* sous la forme suivante : *tout corps susceptible de se dissoudre dans deux liquides immiscibles se répartit entre ces solvants en proportions telles qu'à températures constantes le rapport de ses concentrations y reste invariable, quelle que soit la quantité totale de soluté :*

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

où $C_1$ et $C_2$ sont les concentrations du soluté dans le premier et le deuxième solvant ; $K$ est le coefficient de répartition.

Ainsi, par exemple, le coefficient de répartition de l'iode entre l'eau et le chloroforme est égal à 130. Si on ajoute à de l'eau renfermant de l'iode dissous du chloroforme, qui est un liquide immiscible avec l'eau, on pourra constater qu'après avoir bien agité ce mélange que l'on aura laissé ensuite reposer le temps d'arriver à un état d'équilibre, la concentration de l'iode dans le chloroforme est 130 fois plus grande que dans l'eau, et ce quelle qu'ait été la quantité totale d'iode en solution. On peut donc extraire par le chloroforme la majeure partie de l'iode dissous dans de l'eau. Ce procédé d'*extraction* des corps en solution, fondé sur la loi de répartition du soluté entre deux solvants immiscibles, trouve de nombreuses applications dans la pratique de laboratoire et de l'industrie chimique.

La dissolution des gaz dans l'eau est un processus exothermique ; aussi leur solubilité doit décroître à mesure qu'augmente la température. Si on laisse pendant quelque temps un verre d'eau dans une pièce bien chauffée, on peut observer que les parois intérieures du verre se recouvrent de bulles de gaz ; ce gaz est l'air qui avait été dissous dans l'eau froide et qui en est expulsé à plus haute température. L'ébullition de l'eau permet de la débarrasser de l'air qui y avait été dissous.

La dissolution des gaz dans les liquides organiques s'accompagne souvent d'une absorption de chaleur ; dans ce cas l'élévation de température fait croître la solubilité des gaz.

La dissolution des gaz dans les liquides conduit à l'équilibre :

$$\text{Gaz} + \text{Liquide} \rightleftarrows \text{Solution saturée du gaz dans le liquide}$$

Comme le volume du système décroît alors notablement, tout accroissement de pression doit déplacer l'équilibre à droite, donc dans le sens d'accroissement de la solubilité du gaz.

On arrive à ce même résultat en considérant l'équilibre dynamique entre un gaz et sa solution dans un liquide. Dans un récipient

fermé les molécules du gaz se trouvant au-dessus de la surface du liquide la bombardent constamment et se dissolvent dans le liquide à un taux proportionnel à la concentration du gaz. D'autre part, les molécules du gaz se trouvant en solution atteignent de l'intérieur la surface du liquide et s'en échappent. A mesure que la dissolution du gaz progresse et que sa concentration dans le liquide augmente, le nombre de molécules qui s'échappent du liquide par unité de temps augmente jusqu'à ce que le taux de pertes de molécules devienne égal au taux de dissolution. Le système atteint alors un état d'équilibre et le liquide devient saturé en gaz.

Si on augmente maintenant la pression du gaz, de deux fois par exemple, on double la concentration de ses molécules au-dessus du liquide, ainsi que le taux de sa dissolution. Le système ne se trouve donc plus en état d'équilibre qui ne peut se rétablir que si la concentration des molécules du gaz dans le liquide augmente elle aussi de deux fois.

Nous arrivons ainsi à la *loi de Henry*:

*La masse du gaz qui peut se dissoudre à température constante dans un volume donné d'un liquide est directement proportionnelle à la pression partielle du gaz.*

Cette loi s'exprime par l'équation

$$C = kp$$

où $C$ est la concentration massique du gaz dans la solution saturée, $p$ la pression partielle du gaz et $k$ un coefficient de proportionnalité appelé *constante* (ou *coefficient*) *de Henry*.

On notera un corollaire important de la loi de Henry. Supposons qu'à une pression donnée du gaz un certain volume du liquide dissout un volume de gaz dont la masse est égale à $m$ grammes. Augmentons la pression de $n$ fois sans modifier la température du système. Conformément à la loi de Boyle-Mariotte le volume occupé par le gaz doit diminuer de $n$ fois et la masse de gaz par unité de volume augmente elle aussi de $n$ fois et devient égale à $nm$ g. D'autre part, selon la loi de Henry, la masse de gaz pouvant se dissoudre dans un volume déterminé du liquide doit elle aussi augmenter de $n$ fois; elle est donc égale à $nm$ g. Il en résulte que c'est toujours le même volume de gaz qui se dissout dans le même volume du liquide.

Il s'ensuit que le *volume du gaz qui se dissout à température constante dans un volume donné d'un liquide est indépendant de sa pression partielle*; c'est pour cette raison que l'on exprime généralement la solubilité du gaz dans les liquides non pas en grammes, mais en millilitres, indiquant ainsi le volume de gaz dissous dans 100 ml du solvant liquide.

Les solubilités de plusieurs gaz dans l'eau à 0 °C et à 20 °C sont indiquées dans le tableau 13.

*Tableau 13*

**Solubilité des gaz dans l'eau**

| Gaz | Solubilité du gaz dans 100 ml d'eau, ml | | Gaz | Solubilité du gaz dans 100 ml d'eau, ml | |
|---|---|---|---|---|---|
| | à 0 °C | à 20 °C | | à 0 °C | à 20 °C |
| Hydrogène | 2,15 | 1,8 | Bioxyde de carbone | 171 | 87,8 |
| Oxygène | 4,9 | 3,1 | Chlore | 461 | 236 |
| Azote | 2,35 | 1,5 | Méthane | 5,5 | 3,3 |

Lorsqu'un mélange de plusieurs gaz se trouve en contact avec la surface d'un liquide, leurs solubilités sont déterminées par leurs pressions partielles. On doit en tenir compte lorsqu'on calcule la solubilité d'un gaz faisant partie d'un mélange de gaz.

La loi de Henry ne s'applique que tant que la pression du gaz n'est pas trop grande et à condition qu'il n'entre pas en interaction chimique avec le solvant. Aux pressions élevées où le comportement de tous les gaz s'écarte de celui des gaz parfaits, les déviations à la loi de Henry se manifestent même lorsque les gaz ne réagissent pas chimiquement avec le solvant.

77. **Les solutions sursaturées.** Dans la plupart des cas la solubilité d'un corps diminue avec la température; aussi lorsqu'on refroidit une solution qui avait été saturée à chaud, l'excès de soluté précipite. Mais si le refroidissement est lent et que des précautions ont été prises pour que la solution soit à l'abri des corpuscules solides du soluté provenant du milieu ambiant, la précipitation de l'excédent de soluté peut ne pas se produire. On obtient alors une solution renfermant beaucoup plus de soluté qu'il n'en faut pour la saturer à la température considérée. Cet effet a été découvert et étudié par l'académicien russe T. E. Lovitz en 1794, qui introduisit la notion de solution sursaturée. En l'absence de toute perturbation les solutions sursaturées peuvent se conserver sans subir de changements pendant des années. Mais dès que l'on y introduit un germe cristallin du corps dissous, d'autres cristaux apparaissent et se mettent à croître jusqu'à ce que tout l'excédent de soluté se précipite. Parfois il suffit pour provoquer la cristallisation d'un ébranlement de la solution ou du frottement d'une tige de verre sur la paroi du récipient contenant la solution. La cristallisation s'accompagne alors d'un dégagement de chaleur suffisamment important pour que la température du récipient renfermant la solution s'élève notablement. Les solutions de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (sel de Glauber), de $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$ (borax) et de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (thiosulfate de sodium) se laissent sursaturer aisément.

Il apparaît ainsi que les solutions sursaturées sont des systèmes instables ne pouvant exister que s'ils ne renferment pas de particules solides du corps dissous. Le fait qu'ils puissent subsister longtemps à l'état sursaturé tient à ce que la formation de germes cristallins dits centres de cristallisation, à partir desquels se développe la cristallisation, est difficile.

**78. L'osmose.** Nous avons souligné plus haut que toute solution est un système homogène. Les microparticules du corps dissous et du solvant se trouvent en état de mouvement thermique désordonné et se répartissent uniformément dans tout le volume de la solution.

Si l'on verse dans un récipient cylindrique une solution concentrée quelconque, par exemple une solution de sucre dans l'eau, et qu'ensuite on verse par-dessus, avec précaution, une couche d'une solution plus diluée de ce même corps (le sucre), ces deux constituants sont tout d'abord répartis d'une manière non uniforme dans le volume de la solution. Cependant, au bout de quelque temps, les molécules de sucre et d'eau se répartiront uniformément dans tout le volume de la solution. Cela se produit du fait que dans leurs mouvements thermiques désordonnés les molécules de sucre passent à tout instant de la solution concentrée dans la solution diluée et inversement ; cependant, dans un laps de temps donné, le nombre de molécules de sucre passant de la solution saturée vers la solution diluée est plus grand que le nombre des mêmes molécules passant en sens inverse. Les molécules d'eau se déplacent elles aussi en tous sens, mais comme la solution diluée en renferme un plus grand nombre, il en passera plus de la solution diluée dans la solution concentrée qu'en sens inverse. Il s'établit ainsi un déplacement directionnel du sucre de la solution concentrée vers la solution diluée et un déplacement de l'eau en sens inverse. Chacune des substances, sucre et eau, se déplace vers la région où sa concentration est plus petite. Ce processus de transport spontané des corps tendant à égaliser les concentrations est le processus de *diffusion*.

Au cours du processus de diffusion un certain degré d'ordre dans la répartition initiale du corps (grande concentration d'un corps dans une partie du système et petite dans l'autre) s'estompe de plus en plus pour aboutir à une répartition parfaitement désordonnée. De ce fait l'entropie du système croît. Lorsque la concentration s'égalise dans tout le volume de la solution, l'entropie atteint sa valeur maximale et le processus de diffusion cesse.

On peut observer la diffusion de visu, en versant dans un récipient en verre une solution colorée, une solution de $KMnO_4$ par exemple, et verser par-dessus une couche d'eau pure, en procédant de façon à ne pas provoquer le brassage des couches liquides. Au début on doit apercevoir une frontière nette entre la couche colorée et l'eau incolore, puis avec le temps cette frontière deviendra de

plus en plus diffuse ; au bout d'un certain temps, le soluté se répartira uniformément dans tout le volume de la solution dont la coloration deviendra uniforme.

Dans cet exemple les particules du soluté et du solvant diffusent en sens opposé ; c'est la diffusion dite ambipolaire. La situation se modifie radicalement si on sépare les deux solutions par une membrane telle que les molécules du solvant puissent la traverser et que les molécules du soluté y soient arrêtées. Les membranes jouissant de cette propriété sont dites *semi-perméables* ; il en existe dans la nature et on peut en fabriquer par voie artificielle. On peut, par exemple, imprégner un cylindre en argile poreux d'une solution de vitriol bleu ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ; si on immerge ce cylindre imprégné dans une solution de ferrocyanure de potassium ($K_4[Fe(CN)_6]$), il se formera dans les pores du cylindre un précipité de ferrocyanure de cuivre. Le cylindre ainsi préparé jouit des propriétés d'une membrane semi-perméable ; ses parois sont perméables aux molécules d'eau mais imperméables aux molécules du soluté.

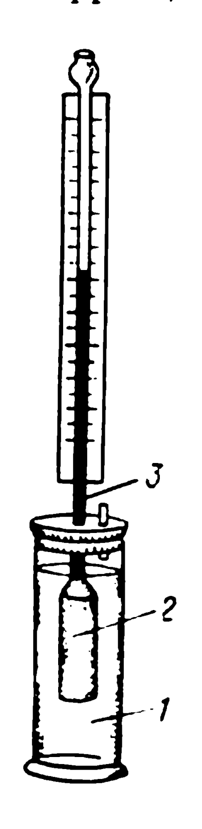



Fig. 78. Schéma d'un appareil servant à la mesure de la pression osmotique :
*1* — récipient rempli d'eau ; *2* — récipient à parois semi-perméables ; *3* — tube en verre.

Si on remplit ce cylindre d'une solution quelconque, une solution de sucre dans l'eau par exemple, et qu'on l'immerge ensuite dans de l'eau, l'égalisation des concentrations à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre ne s'effectuera que par diffusion des molécules d'eau. Un plus grand nombre de molécules d'eau diffusera vers l'intérieur du cylindre qu'il ne s'en échappera, et par conséquent le volume de la solution croîtra, tandis que sa concentration en sucre diminuera. Ce phénomène de diffusion unilatérale à travers la barrière semi-perméable porte le nom d'*osmose*.

Prenons un récipient *2* à parois semi-perméables, surmonté d'un tube vertical de petit diamètre (fig. 78). Remplissons-le d'une solution de sucre et immergeons-le dans un vase *1* rempli d'eau. Du fait de l'osmose le volume de la solution augmentera progressivement et son niveau dans le tube vertical s'élèvera. A mesure que le niveau de la solution monte, il se crée une surpression de la colonne d'eau (pression hydrostatique) mesurée par la différence des niveaux du liquide et empêchant la pénétration des molécules d'eau dans la solution. Lorsque la pression hydrostatique atteindra une certaine

valeur, l'osmose cessera et il s'établira un état d'équilibre. A ce moment la pression hydrostatique devient égale à la *pression osmotique de la solution* qui est la caractéristique quantitative du phénomène d'osmose. Ainsi, en mesurant la pression hydrostatique, on détermine la pression osmotique *.

Le phénomène d'osmose joue un rôle important dans la vie des animaux et des plantes. Les cellules vivantes sont renfermées dans des enveloppes qui sont facilement perméables à l'eau, mais imperméables aux corps dissous dans le liquide intracellulaire. En pénétrant dans les cellules l'eau fait apparaître une surpression qui détend légèrement les enveloppes des cellules et les maintient dans cet état de contrainte. C'est ce qui explique l'élasticité des organes naturellement mous des plantes: tige, feuilles, pétales des fleurs. Lorsqu'on coupe une plante, l'eau s'évapore, le volume du liquide intracellulaire diminue, les enveloppes des cellules se détendent, deviennent molles et la plante se fane. Mais il suffit de plonger une plante coupée commençant à se faner dans de l'eau pour que se manifeste le phénomène d'osmose; les cellules se gonflent et la plante reprend son aspect initial.

L'osmose est également un des facteurs déterminant la montée de l'eau le long des tiges des plantes, la nutrition des cellules ainsi que nombre d'autres effets.

La détermination des pressions osmotiques d'un grand nombre de solutions a permis d'établir que la pression osmotique dépend de la concentration de la solution et de sa température, mais est indépendante de la nature du corps dissous ni de celle du solvant. En 1886, Van't Hoff a montré que pour les solutions de non-électrolytes, de concentrations modérées, la dépendance de la pression osmotique par rapport à la concentration et à la température d'une solution s'exprime par l'équation suivante:

$$P = 1000CRT$$

où $P$ est la pression osmotique de la solution, en Pa; $C$ sa molarité en mol/l; $R$ la constante universelle de gaz égale à 8,314 J/(mol·K); $T$ la température absolue de la solution.

La molarité $C$ d'une solution est définie par le rapport du nombre $n$ de moles du soluté au volume $V$ de la solution (en litres)

$$C = \frac{n}{V}$$

* La pression osmotique ainsi mesurée caractérise non pas la solution initiale, mais une solution plus diluée résultant de l'osmose. Si le volume de la solution est suffisamment grand et le diamètre du tube est petit, la dilution produite par l'osmose ne modifie que faiblement la concentration de la solution initiale.

Comme le nombre de moles d'un corps est égal au quotient de sa masse $m$ par la masse molaire $M$, la molarité d'une solution s'exprime donc par l'équation

$$C = \frac{m}{MV}$$

En portant cette expression de $C$ dans l'équation de Van't Hoff, on trouve

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

La forme de cette équation rappelle celle de l'équation d'état d'un gaz parfait et permet de déterminer, connaissant la pression osmotique, la masse molaire du corps dissous (et par suite sa masse moléculaire relative).

*Exemple.* La pression osmotique d'une solution renfermant à 12 °C 3 g de sucre dans 250 ml de solution est égale à 83,14 kPa. Déterminer la masse moléculaire relative du sucre.

En portant ces valeurs numériques dans l'équation ci-dessus, on trouve

$$83{,}14 \cdot 10^3 \cdot 0{,}25 = 1000 \frac{3}{M} 8{,}314 \, (273 + 12)$$

d'où $M$ = 342 g/mole. La masse moléculaire relative du sucre est égale à 342 u.m.a.

Nous savons déjà que si on établit au-dessus d'une solution, séparée de l'eau pure par une membrane semi-perméable, une pression égale à la pression osmotique de la solution, l'osmose ne se produira plus. Mais si la pression extérieure devient supérieure à la pression osmotique, l'eau diffusera de la solution vers l'eau pure, donc dans un sens opposé à celui qui s'observe dans l'osmose. Ce phénomène a reçu le nom d'*osmose inversée.*

Actuellement on commence à utiliser l'osmose inversée comme un procédé très économique de dessalement de l'eau. La solution saline (l'eau de mer, par exemple) est séparée par une membrane semi-perméable de l'eau douce et on applique une pression supérieure à la pression osmotique de la solution. Dans ces conditions une partie de l'eau de la solution est « repoussée » vers la phase d'eau douce et par suite la concentration en sels de la solution restante augmente. On remplace régulièrement la solution saline concentrée par de nouvelles portions d'eau à dessaler.

**79. Tension de vapeur des solutions.** A température invariable la tension de la vapeur saturante d'un liquide a une valeur bien déterminée. L'expérience montre que lorsqu'on met en solution dans un liquide une substance quelconque, la tension de la vapeur saturante de ce liquide se trouve abaissée. Ainsi la *tension de la vapeur*

*saturante du solvant au-dessus d'une solution est toujours plus petite que dans le cas du solvant pur pris à la même température.* Cette différence des tensions de la vapeur saturante est appelée *diminution de la tension de vapeur* de la solution. Le rapport de cette diminution de la tension de vapeur à la tension de la vapeur saturante du solvant pur est appelé *abaissement relatif de la tension de vapeur* d'une solution.

Désignons la tension de la vapeur saturante du solvant au-dessus d'un solvant pur par $p_0$ et au-dessus d'une solution par $p$. L'abaissement relatif de la tension de vapeur de la solution est alors représenté par le rapport

$$\frac{p_0 - p}{p_0}$$

En 1887, le physicien français Raoult, à la suite d'une étude des solutions de différentes substances liquides et solides non volatils *, établit une loi reliant l'abaissement de la tension de vapeur des solutions diluées de non-électrolytes à leurs concentrations:

*L'abaissement relatif de la tension de la vapeur saturante du solvant d'une solution est égal à la fraction molaire du soluté.*

Cette loi s'exprime par l'équation

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_2$$

où $N_2$ est la fraction molaire du soluté.

L'effet d'abaissement de la tension de la vapeur saturante d'une solution découle du principe de Le Chatelier. Considérons l'équilibre entre un liquide tel que l'eau et sa vapeur. Cet équilibre, caractérisé par une valeur déterminée de la tension de la vapeur saturante, se laisse décrire par une équation telle que

$$(H_2O)_{liq} \rightleftharpoons (H_2O)_{vap}$$

Si nous dissolvons maintenant dans l'eau une certaine quantité d'une substance quelconque, la concentration des molécules d'eau dans la solution deviendra plus petite, ce qui provoquera un processus tendant à l'accroître, c'est-à-dire la condensation de la vapeur. Le nouvel état d'équilibre correspond à une tension plus petite de la vapeur saturante.

L'abaissement de la tension de vapeur d'une solution se reflète sur le diagramme d'état. La figure 79 représente sous forme schématique le diagramme d'état de l'eau et d'une solution aqueuse d'une substance non volatile. Selon la loi de Raoult, la tension de la vapeur

* Dans le cas de solutions de substances volatiles, les lois qui régissent le phénomène sont plus compliquées parce que la phase de vapeur est constituée par un mélange des vapeurs du solvant et du soluté.

d'eau de la solution doit être plus petite que pour l'eau pure. Par suite la courbe d'ébullition de la solution doit passer au-dessous de la courbe d'ébullition de l'eau. La position de la courbe de fusion de la solution diffère également de celle de l'eau. Ces deux courbes se trouvent d'autant plus éloignées des courbes correspondantes de l'eau que la concentration de la solution est plus grande.

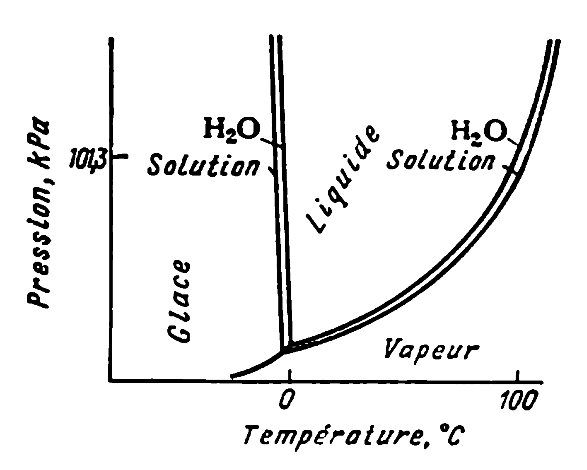



Fig. 79. Diagramme d'état de l'eau et de la solution aqueuse d'une substance non volatile.

**80. Congélation et ébullition des solutions.** Dans le cas d'espèces chimiques définies, le passage d'un état d'agrégation à un autre s'effectue à des températures bien déterminées (point d'ébullition, point de fusion ou de cristallisation). C'est ainsi qu'à la pression atmosphérique normale (101,3 kPa) l'eau se cristallise à 0 °C et bout à 100 °C.

Il en va tout autrement avec les solutions. La présence d'une substance dissoute élève la température d'ébullition et abaisse la température de congélation du solvant, et ce d'autant plus que la solution est plus concentrée. Dans la plupart des cas la congélation d'une solution ne fait apparaître que des cristaux du solvant et à l'ébullition la phase de vapeur n'est constituée que par le solvant; par conséquent, aussi bien la congélation que l'ébullition font croître la concentration de la solution. La solution devenant plus concentrée, sa température de congélation s'abaisse et sa température d'ébullition s'élève. Par conséquent, la cristallisation et l'ébullition des solutions se produisent non pas à des températures déterminées, mais dans un intervalle de température. On appelle température de cristallisation la température à laquelle apparaissent les premiers cristaux, et température d'ébullition la température où la solution commence à bouillir.

La différence entre les températures d'ébullition d'une solution et du solvant pur est l'*élévation du point d'ébullition de la solution* ($\Delta t_{éb}$). La différence entre la température de congélation du solvant pur et celle d'une solution s'appelle *abaissement du point de congélation de la solution* ($\Delta t_{cong}$). Désignons par $t'_{éb}$ et $t'_{cong}$ les températures d'ébullition et de congélation d'une solution, et par $t_{éb}$ et $t_{cong}$ les températures correspondantes du solvant pur. On a alors

$$\Delta t_{éb} = t'_{éb} - t_{éb}$$

$$\Delta t_{cong} = t'_{cong} - t_{cong}$$

Tout liquide commence à bouillir à la température à laquelle la tension de sa vapeur saturante devient égale à la pression extérieure. Par exemple, à la pression atmosphérique (101,3 kPa) l'eau bout à 100 °C parce que c'est la température à laquelle sa tension de vapeur devient égale à 101,3 kPa. Si on dissout dans l'eau une substance non volatile, sa tension de vapeur s'en trouve abaissée, et pour qu'elle atteigne la valeur de 101,3 kPa, il faut élever la température de la

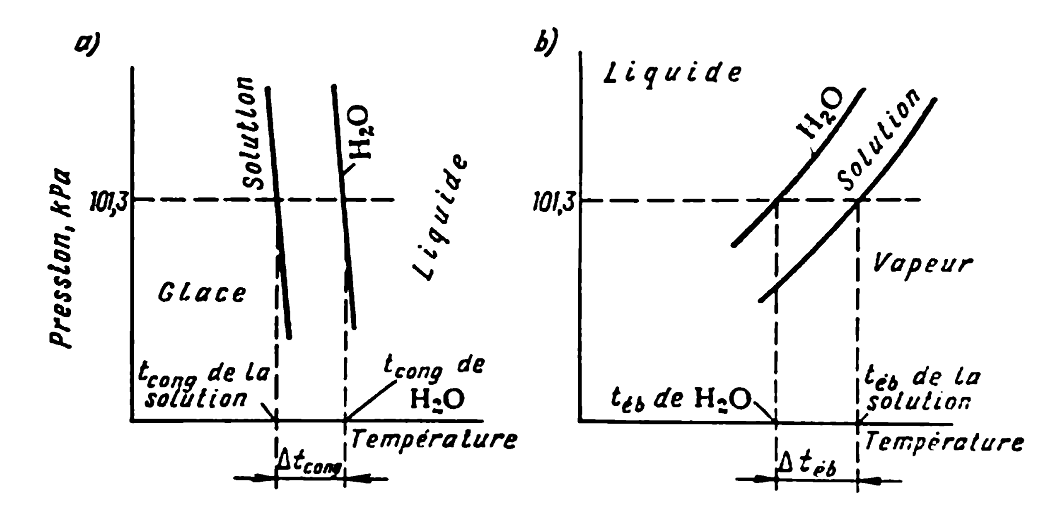



Fig. 80. Partie du diagramme d'état de l'eau et d'une solution correspondant à des pressions proches de 101,3 kPa:
*a* — courbes de fusion; *b* — courbes d'ébullition.

solution au-dessus de 100 °C. Il s'ensuit que la température d'ébullition d'une solution est toujours plus grande que celle du solvant pur. Des considérations analogues expliquent l'abaissement du point de congélation des solutions.

L'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation sont conformes au principe de Le Chatelier. Examinons, par exemple, ce qui se passe lors de la congélation d'une solution. Considérons le cas où la phase liquide et la phase solide se trouvent à l'équilibre, par exemple l'équilibre entre l'eau et la glace à 0 °C. Cet équilibre peut s'exprimer par l'équation

$$(H_2O)_{sol} \rightleftarrows (H_2O)_{liq}$$

Si on dissout dans l'eau une certaine quantité d'une substance quelconque, la concentration des molécules d'eau dans la phase liquide s'en trouve diminuée; pour que cette concentration s'accroisse, il faut que se produise un processus susceptible de faire apparaître dans la solution de nouvelles molécules d'eau, en l'occurrence la fusion de la glace. Pour qu'un nouvel état d'équilibre puisse s'établir, la température doit s'abaisser.

L'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation se reflètent sur le diagramme d'état. Sur la figure 80

on a représenté une partie du diagramme d'état de l'eau et d'une solution où apparaissent des segments de courbes de fusion et d'ébullitions dans un intervalle de pressions proches de la pression atmosphérique normale (101,3 kPa). Ces courbes sont coupées par des droites horizontales correspondant à la pression de 101,3 kPa (l'échelle est plus grande que sur les figures 74 et 79). On voit que les points d'intersection des droites horizontales avec les courbes de fusion et d'ébullition sont différents pour l'eau pure et la solution. Les abscisses de ces points (point de congélation et point d'ébullition) sont égales pour l'eau pure à 0 °C et 100 °C, et pour la solution elles sont respectivement au-dessous de 0 °C et au-dessus de 100 °C. Les courbes caractérisant la solution sont d'autant plus décalées par rapport aux courbes caractérisant l'eau que la concentration de la solution est plus grande.

En se fondant sur une étude expérimentale de la congélation et de l'ébullition des solutions diluées de non-électrolytes, Raoult a établi que l'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation sont proportionnels à la concentration de la solution:

$$\Delta t_{\text{éb}} = Em$$

$$\Delta t_{\text{cong}} = Km$$

où $m$ est la molalité de la solution; $E$ et $K$ sont respectivement les constantes *ébullioscopique* et *cryoscopique* (du grec *kruos*, froid) dont les valeurs dépendent de la nature du solvant, mais sont indépendantes de la nature du soluté. Pour l'eau la constante cryoscopique $K$ est égale à 1,86 et la constante ébullioscopique $E = 0{,}52$. Pour le benzène $K = 5{,}07$ et $E = 2{,}6$.

La mesure des températures d'ébullition et de congélation des solutions est à la base des *méthodes ébulliométrique* et *cryométrique* de détermination des masses moléculaires des substances. Ces deux méthodes sont largement utilisées en chimie, puisque l'utilisation de solvants différents permet de déterminer les masses moléculaires des substances les plus diverses.

*Exemple.* La dissolution de 2,76 g de glycérine dans 200 g d'eau provoque un abaissement de la température de congélation de 0,279 degré. Déterminer la masse moléculaire de la glycérine.

Calculons le nombre de grammes de glycérine se trouvant en solution dans 1000 g d'eau

$$p = \frac{2{,}76 \cdot 1000}{200} = 13{,}8 \text{ g}$$

Exprimons la molalité ($m$) de la solution en fonction de la masse ($p$) de la glycérine dissoute dans 1000 g d'eau et de sa masse molaire ($M$):

$$m = \frac{p}{M} = \frac{13{,}8}{M}$$

En portant ces valeurs dans l'équation

$$\Delta t_{cong} = Km$$

il vient

$$0{,}279 = 1{,}86\,\frac{13{,}8}{M}$$

On trouve que la masse molaire de la glycérine $M$ = 92 g/mole et que sa masse moléculaire est donc égale à 92 u.m.a.

CHAPITRE VIII

# LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

81. **Propriétés particulières des solutions de sels, d'acides et de bases.** Dans le chapitre VII nous avons étudié les lois régissant les solutions diluées. La validité de ces lois se trouve confirmée par de nombreux résultats expérimentaux. Il existe cependant des substances dont les solutions ne se conforment pas à ces lois; ce sont les sels, les acides et les alcalis. Pour les solutions de ces substances la pression osmotique, l'abaissement de la tension de vapeur et les changements de températures d'ébullition et de congélation sont toujours plus grands que ne le laisse prévoir la concentration de la solution.

Ainsi, par exemple, l'abaissement du point de congélation d'une solution renfermant 1 g de NaCl dans 100 g d'eau est presque deux fois plus grand que la valeur de $\Delta t_{\text{cong}}$ calculée selon la loi de Raoult. La pression osmotique de cette solution est également près de deux fois plus grande que la valeur théorique.

Nous avons montré au § 78 que la pression osmotique est donnée par l'équation

$$P = 1000CRT$$

Pour généraliser cette équation aux solutions présentant une pression osmotique « anomale », Van't Hoff introduisit un facteur de correction $i$ (dit *coefficient isotonique* *) qui montre de combien de fois la pression osmotique d'une solution donnée est plus grande que la valeur « normale »:

$$P = 1000iCRT$$

Pour chaque solution on déterminait la valeur du coefficient $i$ par l'expérience, par exemple, par la mesure de la diminution de la tension de vapeur, de l'abaissement du point de congélation ou de l'élévation du point d'ébullition.

---

* Du grec *isos*, égal et *tonos*, tension.

Désignons par $P'$ la pression osmotique d'une solution, par $\Delta t'_{éb}$ l'élévation du point d'ébullition et par $\Delta t'_{cong}$ l'abaissement du point de congélation d'une solution n'obéissant pas aux lois de Raoult et de Van't Hoff, et par $P$, $\Delta t_{éb}$ et $\Delta t_{cong}$ les valeurs de ces mêmes grandeurs calculées d'après la concentration de la solution. Comme la pression osmotique et les changements de températures d'ébullition et de congélation sont proportionnels au nombre de particules du soluté se trouvant dans la solution, on peut exprimer le coefficient $i$ par les rapports:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{éb}}{\Delta t_{éb}} = \frac{\Delta t'_{cong}}{\Delta t_{cong}}$$

Dans le tableau 14 on a rassemblé les valeurs de $i$ déterminées par Van't Hoff pour des solutions 0,2 n de plusieurs sels d'après l'abaissement de leurs points de congélation.

*Tableau 14*

**Valeur du coefficient $i$ pour des solutions 0,2 n de plusieurs sels**

| Sel | Formule | Abaissement cryoscopique: mesuré ($\Delta t'_{cong}$) | Abaissement cryoscopique: calculé par la formule de Raoult ($\Delta t_{cong}$) | $i = \frac{\Delta t'_{cong}}{\Delta t_{cong}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Chlorure de potassium | $KCl$ | 0,673 | 0,372 | 1,81 |
| Nitrate de potassium | $KNO_3$ | 0,664 | 0,372 | 1,78 |
| Chlorure de magnésium | $MgCl_2$ | 0,519 | 0,186 | 2,79 |
| Nitrate de calcium | $Ca(NO_3)_2$ | 0,461 | 0,186 | 2,48 |

Ces données montrent que la valeur du coefficient $i$ est différente pour des sels différents. A mesure que l'on dilue la solution, la valeur de $i$ augmente et tend vers les nombres entiers 2, 3, 4. Pour des sels de composition analogue ces nombres sont identiques. Par exemple, pour tous les sels formés par des métaux monovalents et des acides monobasiques, si leurs solutions sont suffisamment diluées, la valeur du coefficient $i$ tend vers 2; pour les sels formés par des métaux bivalents et des acides monobasiques $i$ tend vers 3.

Ainsi la dissolution dans l'eau de sels, d'acides et de bases crée une pression osmotique beaucoup plus grande que la dissolution de quantités équimoléculaires d'autres substances. Voyons comment on interprète ce résultat.

On doit remarquer que l'on observe un comportement analogue pour certains gaz ou certaines substances à l'état de vapeur. Par exemple, les vapeurs du pentachlorure de phosphore $PCl_5$, de l'iode et de certaines autres substances présentent, lorsqu'on les chauffe dans un récipient fermé, une pression plus grande que celle prévue par la loi de Gay-Lussac.

Cet effet dans les gaz s'explique par la dissociation des molécules. Si, par exemple, le composé $PCl_5$ se dissocie complètement en donnant $PCl_3$ et $Cl_2$, il est clair que dans un volume donné la pression doit augmenter de deux fois, puisque sa valeur dépend du nombre de particules. Si la dissociation est incomplète et qu'une partie seulement des molécules se décompose, la pression doit augmenter, mais moins que de deux fois.

Il était naturel de supposer que dans les solutions présentant une pression osmotique anomalement grande, les molécules du soluté se décomposent elles aussi en particules plus simples, de sorte que le nombre total de particules dans la solution augmente. Or, comme la pression osmotique dépend du nombre de particules du soluté renfermées dans l'unité de volume de la solution, si ce nombre augmente, la pression doit augmenter. Cette hypothèse fut émise pour la première fois en 1887 par le physicien suédois Arrhenius et constitua la base de la théorie qu'il établit pour expliquer le comportement des sels, des acides et des bases en solutions aqueuses.

Les solutions aqueuses des sels, des acides et des bases se caractérisent encore par le fait qu'elles laissent passer le courant électrique. On doit remarquer que les sels et les bases solides et anhydres, de même que les acides anhydres, ne sont pas conducteurs de l'électricité ; l'eau pure n'est que très faiblement conductrice. Il est évident que lorsqu'on dissout ces substances dans l'eau, elles subissent des modifications suffisamment profondes pour qu'apparaissent une conductibilité électrique. Nous verrons dans ce qui suit que ces changements sont déterminés par leur dissociation en ions.

Les substances qui, mises en solution ou étant fondues, se dissocient en ions, sont appelées des *électrolytes* ; les sels, les acides et les bases sont des électrolytes.

**82. Théorie de la dissociation électrolytique.** Arrhenius nota la relation étroite qui existe entre l'aptitude des solutions de sels, d'acides et de bases à conduire le courant électrique et les écarts qu'elles présentent par rapport aux lois de Van't Hoff et de Raoult. Il démontra que, connaissant la conductibilité électrique d'une solution, on peut calculer sa pression osmotique et par conséquent la valeur du coefficient $i$. Les valeurs de $i$ calculées en partant de la conductibilité électrique des solutions concordaient bien avec les valeurs de $i$ trouvées pour ces mêmes solutions par d'autres procédés.

Selon Arrhenius, les pressions osmotiques anomalement grandes des solutions d'électrolytes ont pour cause la dissociation des électrolytes en ions. Du fait de cette dissociation le nombre total de particules présentes dans la solution doit augmenter, déterminant ainsi l'augmentation de la pression osmotique, la diminution de la tension de vapeur et les changements de températures d'ébullition et de congélation; d'un autre côté, l'apparition des ions explique la conductibilité électrique des solutions.

Par la suite, sur cette hypothèse, fut bâtie une théorie conséquente connue sous le nom de *théorie de la dissociation électrolytique.* D'après cette théorie, les électrolytes se décomposent (ou se dissocient) lors de leur dissolution dans l'eau en ions portant des charges positives et négatives. Les ions positifs sont appelés *cations*; les ions hydrogène et les ions métalliques sont des cations. Les ions portant des charges négatives sont appelés *anions*. Les ions des restes acides et les ions hydroxyles sont des anions. En solution les ions se trouvent en mouvement thermique désordonné, tout comme les molécules du solvant.

On représente les processus de dissociation électrolytique à l'aide d'équations chimiques. Par exemple, la dissociation de HCl s'exprime par l'équation

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

La dissociation des électrolytes en ions explique les écarts par rapport aux lois de Van't Hoff et de Raoult. Nous l'avons signalé au début de ce paragraphe et nous avons cité l'exemple de l'abaissement du point de congélation de la solution de NaCl. Maintenant nous comprenons fort bien pourquoi l'abaissement de cette température est tellement important. Le chlorure de sodium passe en solution sous forme d'ions $Na^+$ et $Cl^-$. Une mole de NaCl fournit non pas $6{,}02 \cdot 10^{23}$ particules, mais deux fois plus. Par conséquent, l'abaissement du point de congélation d'une solution de NaCl doit être deux fois plus grand que pour une solution de même concentration d' un non-électrolyte.

De même dans une solution très diluée de chlorure de baryum qui se dissocie suivant l'équation

$$BaCl_2 = Ba^{2+} + 2Cl^-$$

la pression osmotique mesurée est trois fois plus grande que la valeur calculée d'après la loi de Van't Hoff. La raison en est que dans cette solution le nombre de particules est trois fois plus grand que dans le cas où le chlorure de baryum existait en solution sous forme de molécules $BaCl_2$.

Tout cela montre que le comportement des solutions aqueuses des électrolytes qui, à première vue, ne se conforme pas aux lois de Van't Hoff et de Raoult, s'interprète cependant par ces mêmes lois.

La théorie d'Arrhenius ne rendait cependant pas compte de toute la complexité des phénomènes se manifestant dans les solutions. Dans cette théorie on considérait notamment les ions comme des particules libres indépendantes des molécules du solvant. Mendéléev a élaboré une théorie différente, la théorie chimique des hydrates fondée sur l'idée de l'interaction des molécules du soluté et du solvant. La contradiction apparente de ces deux théories a été surmontée en grande partie par le chimiste russe I. A. Kabloukov qui avança l'hypothèse de l'hydratation des ions. Le développement de cette hypothèse conduisit à une synthèse des deux théories.

**83. Le processus de dissociation.** La dissociation des substances lors de leur dissolution s'effectue différemment suivant leur structure à l'état anhydre. Deux cas sont typiques. L'un concerne la

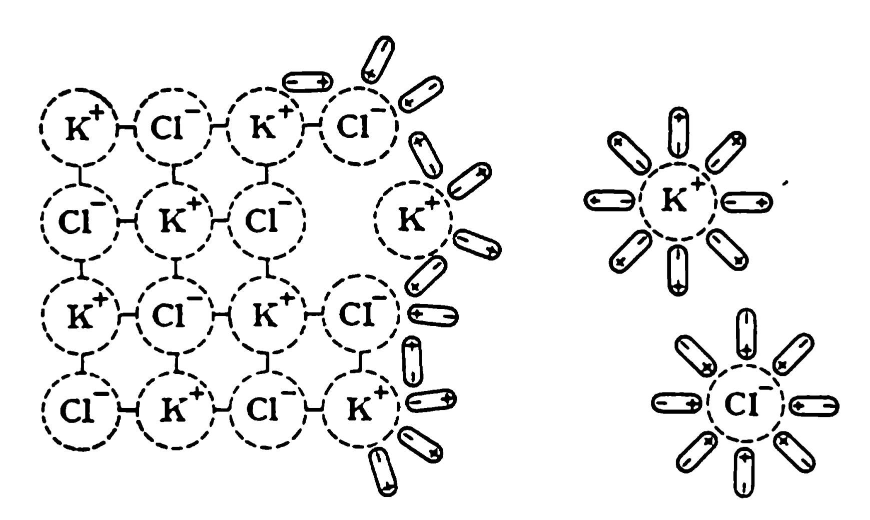



Fig. 81. Schéma illustrant le processus de dissolution d'un sel.

dissociation des sels solubles, qui sont des cristaux de structure ionique, et l'autre la dissociation accompagnant la dissolution des acides qui sont constitués par des molécules polaires.

Lorsque des cristaux d'un sel tel que le chlorure de potassium sont mis en contact avec l'eau, les ions se trouvant à la surface de ces cristaux attirent à soi des molécules polaires de l'eau (interaction ion-dipôle). Les ions potassium attirent à soi les pôles négatifs des molécules d'eau et les ions chlore, les pôles positifs (fig. 81). Mais si les ions attirent à soi les molécules d'eau, celles-ci exercent sur les ions une force d'attraction égale. Par ailleurs, les molécules d'eau qui ont été attirées par les ions sont soumises aux chocs de la part des autres molécules en mouvement. Sous l'action de ces chocs et des vibrations thermiques des ions dans le réseau cristallin, les ions sont arrachés de l'édifice cristallin et passent en solution. Dès qu'une couche d'ions périphériques est passée en solution,

commence la dissolution de la couche sous-jacente et ainsi le cristal se dissout petit à petit dans l'eau.

La dissociation des molécules polaires s'effectue tout différemment (fig. 82). Les molécules d'eau qui ont été attirées par les extrémités des molécules polaires (interaction dipôle-dipôle) provoquent leur polarisation qui se manifeste par la séparation de leurs pôles. Cet effet de polarisation, conjugué avec les vibrations thermiques des atomes dans les molécules du soluté et renforcé encore par l'agitation thermique des molécules d'eau dans la solution, détermine

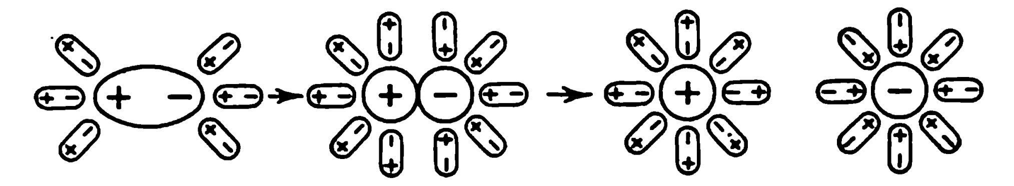


Fig. 82. Schéma illustrant la dissociation des molécules polaires dans la solution.

finalement la dissociation de ces molécules en ions. Comme dans le cas d'un cristal ionique, les ions produits s'hydratent. L'ion hydrogène $H^+$ (le proton) se trouve si solidement lié à une molécule d'eau qu'apparaît l'ion *hydroxonium* $H_3O^+$. Le processus qui se manifeste lors de la dissolution dans l'eau du gaz chlorhydrique peut être représenté de manière schématique par l'équation

$$H_2O + HCl = H_3O^+ + Cl^-$$

Ce processus conduit donc à un dédoublement de la molécule HCl qui est tel que la paire électronique qui était partagée dans la molécule revient à l'atome de chlore qui se transforme ainsi en ion $Cl^-$, tandis que le proton s'incorpore dans l'enveloppe électronique de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et forme ainsi l'ion hydroxonium $H_3O^+$.

Des processus semblables se produisent lors de la dissolution dans l'eau d'autres acides, l'acide nitrique par exemple:

$$H_2O + HNO_3 = H_3O^+ + NO_3^-$$

Les ions qui sont passés en solution restent liés aux molécules d'eau et forment des ions hydratés (*hydrates* ioniques). Autrement dit, la dissociation des molécules conduit non pas à la formation d'ions libres, mais à des combinaisons de ces ions avec les molécules du solvant. Dans le cas général d'un solvant quelconque, ces combinaisons sont appelées des *solvates* ioniques. Néanmoins on fait figurer dans les équations décrivant la dissociation les formules des ions et non celles de leurs hydrates ou solvates, puisque le nombre de molécules du solvant liées aux ions varie avec la concentration de la solution et d'autres facteurs.

La dissociation des substances de structures ionique ou moléculaire est rendue plus facile par le caractère polaire des molécules du solvant. C'est pour cela qu'en dehors de l'eau d'autres substances liquides constituées par des molécules polaires (acide formique, alcool éthylique, ammoniaque, etc.) se comportent comme des solvants ionisants; la dissolution des sels, des acides et des bases dans ces substances liquides s'accompagne de leur dissociation en ions.

**84. Degré de dissociation. Force des électrolytes.** Dans le cas où les électrolytes seraient complètement dissociés en ions, la pression osmotique (et toutes les autres grandeurs qui lui sont proportionnelles) devrait toujours être un nombre entier de fois plus grande que celle d'une solution des non-électrolytes. Déjà Van't Hoff avait remarqué que le coefficient $i$ s'exprime par des nombres fractionnaires dont la valeur croît à mesure que la solution devient plus diluée, en tendant vers un nombre entier.

Arrhenius expliqua ce résultat en admettant qu'une partie seulement de l'électrolyte en solution est dissociée en ions et introduisit la notion de *degré de dissociation. On appelle degré de dissociation d'un électrolyte le rapport du nombre de ses molécules dissociées en ions au nombre total de ses molécules dans la solution.*

Plus tard, on arriva à subdiviser les électrolytes en deux groupes, le groupe des électrolytes forts et celui des électrolytes faibles. En solution les électrolytes forts sont dissociés pratiquement complètement, de sorte que la notion de degré de dissociation ne leur est pas applicable; les écarts de la valeur du coefficient $i$ par rapport à un nombre entier sont alors déterminés par d'autres causes (voir § 86). En solution aqueuse les électrolytes faibles ne se dissocient que partiellement jusqu'à établissement d'un équilibre dynamique entre les ions et les molécules non dissociées.

Presque tous les sels sont des électrolytes forts; parmi les acides et les bases importants appartenant au groupe des électrolytes forts on peut citer: $HNO_3$, $HClO_4$, HCl, HBr, HI, KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ et $Ca(OH)_2$.

La majorité des acides organiques sont des électrolytes faibles et parmi les composés inorganiques ce sont $H_2CO_3$, $H_2S$, HCN, $H_2SiO_3$ et $NH_4OH$ qui appartiennent au groupe des électrolytes faibles.

On désigne généralement le degré de dissociation par la lettre grecque $\alpha$ et on l'exprime soit en fractions d'unité ou en pour cent. Ainsi, pour une solution 0,1 n de $CH_3COOH$, $\alpha = 0{,}013$ (ou 1,3 %), et pour une solution 0,1 n de HCN, $\alpha = 10^{-4}$ (ou 0,01 %).

**85. La constante de dissociation.** On peut appliquer à l'équilibre qui s'établit dans une solution d'un électrolyte faible entre les molécules et les ions, les lois de l'équilibre chimique et écrire l'ex-

pression de la constante d'équilibre. Par exemple, pour la dissociation de l'acide acétique

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

la constante d'équilibre est

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Au numérateur de cette expression figurent les concentrations des ions qui sont les produits de la réaction de dissociation, et au dénominateur la concentration des molécules non dissociées.

La constante d'équilibre correspondant à la dissociation d'un électrolyte faible s'appelle *constante de dissociation.* Sa valeur dépend de la nature de l'électrolyte et du solvant ainsi que de la température, mais ne dépend pas de la concentration de la solution. Cette constante caractérise l'aptitude de l'acide ou de la base considérée à se décomposer en ions; plus $K$ est grand, plus la dissociation est forte.

Les acides polybasiques ainsi que les bases de métaux bi et polyvalents sont dissociés par stades. Dans les solutions de ces composés s'établissent des équilibres complexes auxquels participent des ions de différentes charges. Par exemple, la dissociation de l'acide carbonique s'effectue en deux stades:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

L'équilibre du premier stade est caractérisé par la constante de dissociation $K_1$:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

et celui du deuxième stade par la constante $K_2$:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

A l'équilibre total

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

correspond la constante de dissociation $K$:

$$K = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Les valeurs des constantes $K$, $K_1$ et $K_2$ sont liées entre elles par la relation

$$K = K_1K_2$$

Des relations analogues caractérisent la dissociation en plusieurs stades des bases de métaux polyvalents. Par exemple, les deux stades de dissociation de l'hydroxyde de fer (II)

$$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons FeOH^+ + OH^-$$

$$FeOH^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^-$$

sont caractérisées par les constantes de dissociation

$$K_1 = \frac{[FeOH^+][OH^-]}{[Fe(OH)_2]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{[FeOH^+]}$$

La dissociation totale

$$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$$

est caractérisée par la constante

$$K = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}$$

avec

$$K = K_1 K_2$$

Lors de la dissociation en plusieurs stades le degré de dissociation de chaque stade postérieur est plus petit que celui du stade précédent, autrement dit on a

$$K_1 > K_2 > K_3 \ldots$$

Cela tient à ce que l'énergie requise pour extraire un ion est minimale lorsque l'ion est arraché d'une molécule neutre et augmente à chaque nouveau stade de dissociation.

En désignant par $C$ la concentration d'un électrolyte qui se scinde en deux ions et par $\alpha$ son degré de dissociation dans une solution donnée, la concentration de chaque ion sera $C\alpha$ et la concentration des molécules non dissociées sera $C(1 - \alpha)$. L'équation de la constante de dissociation prend alors la forme suivante:

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{ou} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

Cette équation exprime la *loi de dilution* d'Ostwald. Elle permet de calculer le degré de dissociation pour différentes concentrations de l'électrolyte, si la constante de dissociation est connue. Cette équation permet aussi de calculer la constante de dissociation d'un électrolyte en connaissant son degré de dissociation pour une concentration donnée.

Pour les solutions où la dissociation de l'électrolyte est très faible, l'équation exprimant la loi d'Ostwald se simplifie. Comme on a alors $\alpha \ll 1$, on peut négliger $\alpha$ dans le dénominateur du second membre et écrire

$$K \cong \alpha^2 C \quad \text{ou} \quad \alpha \cong \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Cette équation laisse clairement apparaître la relation qui existe entre la concentration d'un électrolyte faible et son degré de dissociation: *le degré de dissociation croît avec la dilution de la solution.*

Ce résultat découle de l'essence du phénomène de dissociation. Comme tout équilibre chimique, l'équilibre qui s'établit dans les solutions d'un électrolyte faible est un équilibre dynamique, ce qui signifie qu'il implique deux processus évoluant à la même vitesse: le processus de dissociation et le processus inverse de formation des molécules à partir des ions. La dilution de la solution n'affecte nullement le processus de dissociation, mais rend plus difficile la formation des molécules, puisque pour qu'une molécule puisse se reconstituer il est nécessaire que les ions concernés entrent en collision; or, la probabilité des chocs entre les ions diminue lorsque la dilution augmente.

On a rassemblé dans le tableau 15 les valeurs des constantes de dissociation de quelques électrolytes faibles.

*Tableau 15*

**Constantes de dissociation des électrolytes faibles dans leurs solutions aqueuses à 25 °C**

| Electrolyte | | Constante de dissociation | Electrolyte | | Constante de dissociation |
|---|---|---|---|---|---|
| dénomination | formule | | dénomination | formule | |
| Acide nitreux | $HNO_2$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | Acide orthophosphorique | $H_3PO_4$ | $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$<br>$K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$<br>$K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$ |
| Eau oxygénée | $H_2O_2$ | $K_1 \cong 10^{-12}$<br>$K_2 \cong 10^{-25}$ | | | |
| Acide silicique | $H_2SiO_3$ | $K_1 \cong 10^{-10}$<br>$K_2 \cong 10^{-12}$ | Acide carbonique | $H_2CO_3$ | $K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$<br>$K_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$ |
| Acide sulfureux | $H_2SO_3$ | $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$<br>$K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ | Acide acétique | $CH_3COOH$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| | | | Acide fluorhydrique | $HF$ | $7 \cdot 10^{-4}$ |
| Acide sulfhydrique | $H_2S$ | $K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$<br>$K_2 = 10^{-14}$ | Acide cyanhydrique | $HCN$ | $8 \cdot 10^{-10}$ |
| | | | Hydroxyde d'ammonium | $NH_4OH$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |

**86. Les électrolytes forts.** En solution aqueuse les électrolytes forts sont généralement complètement dissociés et le nombre d'ions y est plus grand que dans les solutions d'électrolytes faibles de même

concentration. Tandis que dans les solutions d'électrolytes faibles la concentration des ions est petite, la distance entre les ions est grande et leurs interactions mutuelles sont donc faibles, dans les solutions moyennement diluées d'électrolytes forts la distance moyenne entre les ions est relativement petite parce que leur concentration est grande. Par exemple, dans une solution saturée de chlorure de sodium la distance moyenne entre les ions n'est que deux fois plus grande que dans un cristal de NaCl. Les forces d'attraction et de répulsion mutuelles des ions y sont assez importantes. Dans ces solutions les ions ne sont pas absolument libres, puisque leur mouvement est gêné par leur attraction mutuelle. Du fait de cette attraction mutuelle chaque ion est pour ainsi dire enveloppé par un essaim sphérique d'ions de signe contraire; cette enveloppe ionique est appelée « atmosphère ionique ».

En l'absence de tout champ électrique extérieur l'atmosphère ionique a une configuration symétrique, de sorte que les forces exercées sur l'ion central s'équilibrent mutuellement. Mais si on place la solution dans un champ électrique constant, les ions portant des charges opposées se déplacent en sens contraires. Chaque ion cherche à se déplacer dans le sens qui lui convient, tandis que son atmosphère ionique se déplace en sens contraire; le mouvement orienté des ions s'en trouve ralenti et par conséquent le nombre d'ions traversant la solution par unité de temps, c'est-à-dire l'intensité de courant, diminue. Plus la concentration de la solution est grande, plus l'action freinante exercée par l'atmosphère ionique sur la conductibilité électrique de la solution est notable. Le calcul du degré de dissociation à 18 °C du chlorure de potassium, fondé sur la conductibilité électrique de ses solutions, montre que $\alpha$ diminue à mesure que la concentration augmente:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Concentration de KCl, n | 0,01 | 0,1 | 1 | 2 |
| $\alpha$, % | 94,2 | 86,2 | 75,6 | 71,2 |

La diminution du degré de dissociation s'explique cependant non par la reconstitution des molécules, mais par le renforcement de l'action de freinage exercée par l'atmosphère ionique. Aussi la valeur du degré de dissociation des électrolytes forts déterminée par mesure de la conductibilité électrique (ou par d'autres procédés) est désignée sous le nom de *degré de dissociation apparent*.

Les forces d'attraction et de répulsion s'exerçant entre les ions exercent également leur influence sur la pression osmotique dont la valeur, malgré la dissociation totale du soluté, est plus petite que celle que l'on devrait avoir pour un nombre de particules deux, trois, etc., fois plus grand. On en conclut que toutes les propriétés des solutions d'électrolytes, qui dépendent de la concentration des ions, présentent des valeurs qui sont plus petites que celles qui correspondent à la dissociation complète de l'électrolyte.

Afin d'obtenir une estimation de l'état des ions se trouvant en solution on utilise une grandeur appelée *activité*.

On entend par activité d'un ion sa concentration efficace, adéquate pour décrire son comportement dans les réactions chimiques. L'activité d'un ion $a$ est égale au produit de sa concentration $C$ par le *coefficient d'activité* $f$:

$$a = fC$$

Les coefficients d'activité des différents ions sont différents et varient lorsque changent les conditions expérimentales, notamment lorsque change la concentration de la solution. Dans les solutions concentrées le coefficient d'activité est généralement plus petit que 1, mais sa valeur tend vers l'unité à mesure que la solution devient plus diluée. Une valeur de $f$ inférieure à l'unité indique que du fait d'interactions mutuelles les ions ne sont plus indépendants. Si par contre le coefficient d'activité est voisin de l'unité, les interactions entre ions sont faibles. Dans les solutions très diluées les distances moyennes entre des ions sont tellement grandes que les forces interioniques n'arrivent pas à se manifester.

Dans le cas de solutions diluées le coefficient d'activité ne dépend que faiblement de la nature des ions. En première approximation on peut poser que le coefficient d'activité d'un ion d'une espèce donnée dépend de sa charge et de la *force ionique* $I$ de la solution; cette dernière représente la demi-somme des produits de la concentration de chaque espèce d'ions présents dans la solution par le carré de leurs charges:

$$I = \frac{1}{2}(C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + \ldots + C_nz_n^2)$$

Pour fixer les idées, calculons la force ionique d'une solution contenant 0,1 mole/l de chlorure de sodium et 0,1 mole/l de chlorure de baryum. Ici la concentration des ions $Na^+$ ($C_1$) est égale à 0,1 mole/l, $z_1 = 1$; la concentration des ions $Ba^{2+}$ ($C_2$) est égale à 0,1 mole/l, $z_2 = 2$; la concentration totale des ions $Cl^-$ ($C_3$) est de $0,1 + 0,1 \cdot 2 = 0,3$ mole/l, $z_3 = -1$. La force ionique de cette solution est donc

$$I = \frac{1}{2}[0,1 \cdot 1^2 + 0\,1 \cdot 2^2 + 0,3(-1)^2] = \frac{1}{2}(0,1 + 0,4 + 0,3) = 0,4$$

On a consigné dans le tableau 16 les valeurs des coefficients d'activité des ions de charges différentes se trouvant au sein de solutions de différentes forces ioniques. A l'aide de ces données on arrive à conclure que pour la solution considérée ci-dessus les coefficients d'activité des ions à une charge $Na^+$ et $Cl^-$ sont tous deux égaux à 0,82, tandis que le coefficient d'activité de l'ion à double charge $Ba^{2+}$ est égal à 0,45.

En mettant en œuvre les valeurs des activités, on peut également appliquer aux électrolytes forts les lois régissant l'équilibre chimique. On arrive à déterminer ainsi les valeurs des constantes de dissociation des acides forts. Il suffit pour cela de remplacer dans la formule

*Tableau 16*

**Coefficients d'activité $f$ des ions de charges différentes pour plusieurs valeurs de la force ionique de la solution**

| Force ionique de la solution $I$ | Charge des ions $z$ | | | Force ionique de la solution $I$ | Charge des ions $z$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ± 1 | ± 2 | ± 3 | | ± 1 | ± 2 | ± 3 |
| 0,05 | 0,84 | 0,50 | 0,21 | 0,3 | 0,81 | 0,42 | 0,14 |
| 0,1 | 0,81 | 0,44 | 0,16 | 0,4 | 0,82 | 0,45 | 0,17 |
| 0,2 | 0,80 | 0,41 | 0,14 | 0,5 | 0,84 | 0,50 | 0,21 |

de la constante de dissociation les concentrations des ions et des molécules non dissociées par les activités correspondantes. Bien que les valeurs ainsi calculées présentent un caractère formel, elles s'avèrent utiles pour comparer les propriétés des acides forts. On donne dans le tableau 17 les constantes de dissociation de quelques acides forts exprimées en fonction de leurs activités.

*Tableau 17*

**Constantes de dissociation de quelques acides forts en solutions aqueuses à 25 °C**

| Acide | Formule | Constante de dissociation $K$ |
|---|---|---|
| Nitrique | $HNO_3$ | 43,6 |
| Bromhydrique | $HBr$ | $10^9$ |
| Iodhydrique | $HI$ | $10^{11}$ |
| Permanganique | $HMnO_4$ | 200 |
| Sulfurique | $H_2SO_4$ | $K_1 = 1000$; $K_2 = 10^{-2}$ |
| Chlorhydrique | $HCl$ | $10^7$ |

87. **Propriétés des acides, des bases et des sels du point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique.** En nous fondant sur la théorie de la dissociation électrolytique, nous allons examiner certaines propriétés des substances qui, en solutions aqueuses, se comportent comme des électrolytes.

*Les acides.* Les acides présentent les propriétés caractéristiques suivantes:

a) aptitude à réagir avec des bases pour donner des sels;

b) aptitude à réagir avec certains métaux avec dégagement d'hydrogène;

c) aptitude à faire virer la coloration des indicateurs, par exemple colorer en rouge le papier de tournesol;

d) goût acide.

Quel que soit l'acide, sa dissociation fait apparaître des ions hydrogène. Aussi sommes-nous amenés à interpréter toutes les propriétés qui sont communes aux solutions aqueuses des acides par la présence d'ions hydrogène hydratés. Ce sont ces ions qui font virer au rouge le papier de tournesol, confèrent aux acides leur goût spécifique, etc. Dès que les ions hydrogène disparaissent, par neutralisation par exemple, les propriétés acides disparaissent aussi. La théorie de la dissociation électrolytique définit *les acides comme des électrolytes dont la dissociation en solution fait apparaître des ions hydrogène.*

Les propriétés caractéristiques des acides *forts* dont la dissociation est complète sont plus marquées que celles des acides *faibles.* Plus la dissociation est grande, plus l'acide est fort.

Si nous comparons les données consignées dans les tableaux 15 et 17, nous constaterons que les constantes de dissociation des acides varient dans de très larges limites. Ainsi la constante de dissociation de l'acide cyanhydrique est beaucoup plus petite que celle de l'acide acétique. Bien que ces acides soient tous deux faibles, l'acide acétique est de beaucoup le plus fort. Les valeurs de la première et de la seconde constante de dissociation de l'acide sulfurique montrent qu'à son premier stade de dissociation $H_2SO_4$ est un acide fort, et à son deuxième stade c'est un acide faible. Les acides dont les constantes de dissociation sont comprises entre $10^{-4}$ et $10^{-2}$ sont appelés parfois acides *moyennement forts.* On y rapporte notamment l'acide orthophosphorique et l'acide sulfureux (au premier stade de dissociation).

*Les bases.* Les solutions aqueuses des bases présentent les propriétés générales suivantes:

a) aptitude à réagir avec des acides pour donner des sels;

b) aptitude à modifier la coloration des indicateurs autrement que ne le font les acides (elles font virer au bleu le papier de tournesol);

c) elles ont un goût « savonneux » spécifique.

Puisque la caractéristique commune à toutes les solutions basiques est la présence d'ions hydroxyles, ce sont ces ions qui déterminent les propriétés générales des bases. La théorie de la dissociation électrolytique définit *les bases comme des électrolytes dont la dissociation en solution fait apparaître des ions hydroxyles.*

Comme dans le cas des acides, la force des bases dépend de la valeur de la constante de dissociation. *Plus la constante de dissociation d'une base est grande, plus cette base est forte.*

Il existe des hydroxydes qui sont capables de réagir et de former des sels non seulement avec des acides, mais aussi avec des bases.

Tel est le cas de l'hydroxyde de zinc. Lorsqu'on le fait réagir avec l'acide chlorhydrique, par exemple, on obtient du chlorure de zinc:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

et par réaction avec l'hydroxyde de sodium on obtient le zincate de sodium:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Les hydroxydes qui présentent cette aptitude à réagir de deux façons différentes sont appelés *hydroxydes amphotères* ou encore *électrolytes amphotères*. Outre l'hydroxyde de zinc, sont amphotères les hydroxydes d'aluminium, de chrome et d'autres encore.

Le caractère amphotère de ces hydroxydes tient à ce que la solidité de la liaison entre l'atome métallique et l'oxygène n'est que peu différente de celle de la liaison entre l'oxygène et l'hydrogène. Il s'ensuit que ces molécules sont dissociables de deux manières différentes, suivant que l'une ou l'autre de ces liaisons se trouve rompue. En désignant par ROH la formule de l'électrolyte amphotère, on peut représenter sa dissociation par le schéma

$$H^+ + RO^- \rightleftarrows ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-$$

Il s'établit donc dans les solutions des électrolytes amphotères un équilibre complexe, impliquant les produits de deux types de dissociation: la dissociation acide et la dissociation basique.

Certains composés organiques manifestent également un comportement amphotère. Il joue un rôle important en chimie biologique; ainsi les protéines jouissent des propriétés des électrolytes amphotères.

*Les sels.* On peut définir les sels comme des électrolytes dont la dissociation en solution aqueuse fait apparaître des ions positifs autres que l'ion hydrogène et des ions négatifs autres que l'ion hydroxyle. Comme il n'existe aucun ion qui soit commun aux solutions aqueuses de tous les sels, ceux-ci ne présentent aucune propriété commune. En général la dissociation des sels s'effectue aisément et elle est d'autant plus poussée que la charge des ions constituant le sel est petite.

Lorsqu'on dissout des sels *acides*, on voit apparaître dans la solution des cations du métal, des ions complexes du reste acide, ainsi que des ions provenant de la dissociation du reste acide complexe, notamment des ions $H^+$. C'est ainsi que lors de la dissolution du bicarbonate de sodium la dissociation s'effectue conformément aux équations suivantes:

$$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

La dissociation des sels *basiques* fait apparaître des anions de l'acide et des cations complexes constitués par le métal et des groupes hydroxyles. Ces cations complexes peuvent également être dissociés. Aussi dans la solution des sels basiques on trouve des ions $OH^-$. Ainsi lors de la dissolution de l'hydroxochlorure de magnésium sa dissociation s'effectue comme suit:

$$MgOHCl = MgOH^+ + Cl^-$$
$$MgOH^+ = Mg^{2+} + OH^-$$

La théorie de la dissociation électrolytique permet d'expliquer les propriétés générales des acides par la présence des ions $H^+$ dans leurs solutions et celles des bases par la présence dans leurs solutions des ions hydroxyles. Cette interprétation ne présente cependant pas un caractère tout à fait général puisqu'on connaît des réactions chimiques entre des acides et des bases auxquelles la théorie de la dissociation électrolytique n'est pas applicable. Ainsi les acides peuvent réagir avec les bases sans être dissociés en ions. C'est le cas du gaz chlorhydrique anhydre qui, n'étant composé que de molécules, réagit fort bien avec des bases anhydres. On connaît également des substances ne comportant pas de groupes hydroxyles, mais manifestant des propriétés basiques. C'est ainsi que l'ammoniac réagit avec les acides pour former des sels (sels d'ammonium), bien qu'il ne comporte pas de groupes OH. Il réagit, par exemple, avec le gaz chlorhydrique en formant un sel typique — le chlorure d'ammonium:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

L'étude des réactions de ce type, ainsi que des réactions évoluant en milieux non aqueux, a conduit à l'élaboration de conceptions plus générales sur la nature des acides et des bases. Parmi les théories les plus importantes qui ont été élaborées, on doit citer en premier lieu la *théorie protonique*, formulée en 1923.

D'après la théorie protonique, tout acide est un *donneur de proton*; c'est donc une particule (molécule ou ion) qui est susceptible de céder un ion hydrogène, c'est-à-dire un proton; d'autre part toute base est *accepteur de proton* en ce sens que les particules qui la constituent (molécules ou ions) sont capables de s'associer le proton. La relation entre acide et base se traduit par le schéma:

$$\text{Base} + \text{Proton} \rightleftharpoons \text{Acide}$$

L'acide et la base liés par cette relation sont dits *conjugués*. Par exemple l'ion $HSO_4^-$ est la base conjuguée à l'acide $H_2SO_4$.

La théorie protonique représente la réaction entre un acide et une base par le schéma:

$$(\text{Acide})_1 + (\text{Base})_2 = (\text{Acide})_2 + (\text{Base})_1$$

Par exemple dans la réaction

$$HCl + NH_3 = NH_4^+ + Cl^-$$

l'ion $Cl^-$ est la base conjuguée à l'acide HCl et l'ion $NH_4^+$ est l'acide conjugué à la base $NH_3$.

Ce qui est important dans la théorie protonique est qu'elle considère qu'une solution peut se comporter comme un acide ou comme une base suivant la nature de la substance avec laquelle elle entre en réaction. Le moment crucial des conceptions qu'elle développe est l'énergie de liaison des substances avec le proton. Ainsi, par exemple, dans la rangée $NH_3$ — $H_2O$ — HF, cette énergie est maximale dans $NH_3$ et minimale dans HF. Aussi, mélangée à $NH_3$, l'eau se comporte comme un acide, et mélangée à HF elle se comporte comme une base:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

$$HF + H_2O = F^- + H_3O^+$$

**88. Equations iono-moléculaires.** La neutralisation de tout acide fort par une base forte s'accompagne d'un dégagement de chaleur approximativement égal à 57,6 kJ par mole d'eau formée:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad + 57{,}53\ kJ$$

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O \qquad + 57{,}61\ kJ$$

Ce fait témoigne de ce que ces réactions de neutralisation se ramènent toutes à un seul et même processus. Pour établir l'équation décrivant ce processus nous devons examiner plus en détail l'une de ces réactions, la première par exemple. Transcrivons-la en représentant les électrolytes forts par les ions qu'ils forment en solution et les électrolytes faibles par les molécules, puisque c'est surtout sous forme de molécules qu'ils existent en solution (l'eau est un électrolyte très faible comme nous le verrons au § 90):

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$$

En examinant la réaction obtenue nous voyons que les ions $Na^+$ et $Cl^-$ restent inchangés dans la réaction. On peut donc éliminer leurs symboles dans les deux membres de l'équation, il ne subsiste alors que

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Ainsi la réaction de neutralisation d'un acide fort par une base forte se ramène à un seul processus, la formation d'une molécule d'eau à partir des ions hydrogène et hydroxyle. Il est bien évident que l'effet thermique de ces réactions doit être le même.

En toute rigueur la réaction de formation de l'eau à partir des ions est réversible, ce qui se traduit par l'équation

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Or, l'eau est un électrolyte très faible, comme nous le montrerons plus bas, et son degré de dissociation est donc très petit. Autrement dit l'équilibre entre les molécules d'eau et les ions est fortement déplacé dans le sens de la formation des molécules. Par conséquent, les réactions de neutralisation des acides forts par les bases fortes sont pratiquement complètes.

Lorsqu'on mélange une solution d'un sel d'argent avec de l'acide chlorhydrique ou avec une solution d'un chlorure quelconque, il se forme aussitôt un précipité blanc de chlorure d'argent:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$Ag_2SO_4 + CuCl_2 = 2AgCl\downarrow + CuSO_4$$

Les réactions de ce type se ramènent elles aussi à un seul et même processus. Pour établir son équation iono-moléculaire, récrivons la première des équations ci-dessus, en y faisant figurer les électrolytes forts sous leur forme ionique et la substance précipitée sous sa forme moléculaire:

$$Ag^+ + NO_3^- + H^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + H^+ + NO_3^-$$

Nous voyons que les ions $H^+$ et $NO_3^-$ ne sont pas altérés du fait de la réaction; nous pouvons donc les exclure de l'équation qui se réduit alors à

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

C'est l'équation iono-moléculaire de notre processus.

On doit une nouvelle fois remarquer que le précipité de chlorure d'argent est en équilibre avec les ions $Ag^+$ et $Cl^-$ se trouvant en solution; le processus décrit par l'équation ci-dessus est donc réversible:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$

La solubilité du chlorure d'argent étant très petite, cet équilibre est si fortement déplacé à droite que l'on peut considérer que la formation de AgCl à partir des ions est pratiquement complète.

On verra apparaître un précipité de AgCl chaque fois que dans une même solution se trouveront des ions $Ag^+$ et $Cl^-$ en grandes concentrations. On peut donc utiliser les ions $Ag^+$ pour déceler la présence dans une solution d'ions $Cl^-$, et inversement, on utilisera les ions $Cl^-$ pour mettre en évidence la présence d'ions $Ag^+$. L'ion $Cl^-$ est donc un réactif vis-à-vis de l'ion $Ag^+$ et l'ion $Ag^+$ sert de réactif vis-à-vis de l'ion $Cl^-$.

Dans la suite de notre exposé nous utiliserons largement la forme d'écriture iono-moléculaire des équations décrivant les réactions faisant intervenir des électrolytes.

Pour pouvoir écrire ces équations, on doit savoir quels sels sont solubles dans l'eau et quels autres y sont pratiquement insolubles.

*Tableau 18*

**Solubilité des sels importants dans l'eau**

| Anions et cations | Solubilités des sels correspondants |
|---|---|
| $NO_3^-$ | Tous les sels sont solubles |
| $Cl^-$ | Sont solubles tous les sels sauf AgCl, CuCl, $PbCl_2$ et $Hg_2Cl_2$ |
| $SO_4^{2-}$ | Sont solubles tous les sels, sauf $BaSO_4$, $SrSO_4$ et $PbSO_4$ ; $CaSO_4$ est faiblement soluble |
| $CO_3^{2-}$ | Parmi les sels neutres ne sont solubles que les sels de sodium, de potassium et d'ammonium |
| $PO_4^{3-}$ | Idem |
| $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$ | Presque tous les sels sont solubles |

Nous donnons dans le tableau 18 des indications générales sur la solubilité des sels importants dans l'eau.

Les équations iono-moléculaires permettent de mettre en évidence les particularités d'évolution des réactions entre électrolytes. Examinons à titre d'exemple plusieurs réactions auxquelles participent soit des acides faibles, soit des bases faibles.

Nous avons dit plus haut que la neutralisation de tout acide fort par une base forte donne lieu au dégagement d'une même quantité de chaleur, étant donné que toutes ces réactions de neutralisation se ramènent à un seul et même processus — la formation des molécules d'eau à partir des ions $H^+$ et $OH^-$. Lorsqu'on neutralise un acide fort par une base faible et un acide faible par une base forte ou faible, les effets thermiques de ces réactions ne sont plus égaux entre eux. Ecrivons les équations iono-moléculaires de ces réactions.

*Neutralisation d'un acide faible* (acide acétique) *par une base forte* (la soude):

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

L'hydroxyde de sodium et le sel produit sont des électrolytes forts, l'acide acétique et l'eau sont des électrolytes faibles. On écrira donc

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- = CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

Seuls les ions $Na^+$ restent inchangés dans la réaction, aussi l'équation iono-moléculaire s'écrira

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

*Neutralisation d'un acide fort* (acide nitrique) *par une base faible* (hydroxyde d'ammonium):

$$HNO_3 + NH_4OH = NH_4NO_3 + H_2O$$

Pour cette réaction nous écrirons sous forme ionique l'acide et le sel produit et sous forme moléculaire l'hydroxyde d'ammonium et l'eau:

$$H^+ + NO_3^- + NH_4OH = NH_4^+ + NO_3^- + H_2O$$

Nous voyons que seuls les ions $NO_3^-$ se conservent dans la réaction; en les éliminant de l'équation on obtient

$$H^+ + NH_4OH = NH_4^+ + H_2O$$

*Neutralisation d'un acide faible* (acide acétique) *par une base faible* (hydroxyde d'ammonium):

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COONH_4 + H_2O$$

A l'exclusion du sel formé, toutes les substances sont des électrolytes faibles, aussi l'équation iono-moléculaire de la réaction est

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O$$

En faisant la comparaison des équations iono-moléculaires obtenues, nous constatons qu'elles sont différentes les unes des autres; il n'est donc pas étonnant que leurs effets thermiques soient différents.

Nous avons montré plus haut que les réactions de neutralisation des acides forts par des bases fortes où s'effectue la combinaison des ions $H^+$ et $OH^-$ en molécules d'eau sont pratiquement complètes. Dans les réactions de neutralisation faisant intervenir au départ un électrolyte faible, on trouve dans les deux membres de l'équation iono-moléculaire des substances peu dissociables; ces réactions sont de ce fait incomplètes et s'arrêtent à un état d'équilibre entre l'acide, la base et le sel formé. Il est par conséquent plus correct d'écrire les équations de ces réactions sous la forme des réactions éversibles:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$$
$$H^+ + NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$
$$CH_3COOH + NH_4OH \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O$$

**89. Le produit de solubilité.** Nous avons vu au § 73 que la dissolution d'un corps solide dans l'eau cesse dès que la solution devient saturée; la saturation d'une solution correspond à un état d'équilibre entre la substance solide et ses molécules se trouvant en solution. Lorsque l'on dissout un électrolyte, un sel par exemple, ce ne sont plus des molécules, mais des ions qui passent en solution, et dans la solution saturée s'établit un équilibre entre le sel solide et les ions qui s'y trouvent. Par exemple, dans une solution saturée de

sulfate de calcium, on aura l'équilibre suivant :

$$\underset{\text{sel solide}}{CaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{ions en solution}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$$

La constante d'équilibre de ce processus est donnée par

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

Le dénominateur représentant la concentration du sel solide est une constante qui peut être introduite dans la constante d'équilibre. En posant

$$K\,[CaSO_4] = K'$$

on obtient

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = K'$$

*Dans une solution saturée d'électrolyte le produit des concentrations de ses ions est constant à une température donnée.* Cette quantité caractérise quantitativement l'aptitude à la dissolution d'un électrolyte ; on l'appelle *produit de solubilité* de l'électrolyte et on la désigne par les lettres PS.

On peut remplacer la quantité $K'$ par le symbole

$$PS_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Connaissant la solubilité d'un électrolyte il est facile de calculer son produit de solubilité. Par exemple, sachant qu'à 20 °C la solubilité du sulfate de calcium est égale à $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l, on en déduit aussitôt que dans la solution saturée les concentrations des ions $Ca^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ sont toutes deux égales à $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l. Le produit de solubilité de ce sel est donc

$$PS_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

Ce calcul fondé sur la théorie classique de la dissociation électrolytique n'est pas parfaitement exact, puisqu'on n'y tient pas compte de l'influence qu'exercent sur la solubilité de l'électrolyte les forces d'interaction électrostatique des ions. Pour tenir compte de l'influence de ces forces, on doit remplacer les concentrations de $Ca^{2+}$ et de $SO_4^{2-}$ par leurs activités en solution saturée de $CaSO_4$ ; la valeur du produit de solubilité devient alors plus petite ; le calcul fournit alors pour $PS_{CaSO_4}$ la valeur $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Dans le cas d'électrolytes très peu solubles, cette correction est superflue.

Toutes les fois que la dissociation d'un électrolyte fait apparaître deux ou plusieurs ions identiques, leurs concentrations doivent être élevées à la puissance correspondante pour trouver le produit de solubilité. Par exemple :

$$PS_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

La connaissance de la valeur du produit de solubilité permet de résoudre les problèmes liés à la formation ou la dissolution des précipités apparaissant dans les réactions chimiques, question fort importante en chimie analytique. On ne doit cependant pas oublier que *la valeur du produit de solubilité, calculée sans tenir compte des coefficients d'activité, ne peut être considérée comme une quantité constante que dans le cas d'électrolytes peu solubles* et à condition que les concentrations d'ions étrangers présents dans la solution soient petites. La raison en est que les coefficients d'activité ne sont peu différents de l'unité que dans des solutions très diluées (voir § 86). Si l'électrolyte présente une grande solubilité, le produit des concentrations de ses ions dans une solution saturée peut dépendre fortement de la présence d'autres substances, puisque les coefficients d'activité de ses ions en sont modifiés. Ainsi, tout calcul, fondé sur la valeur du produit de solubilité et ne tenant pas compte des coefficients d'activité, conduit à des résultats erronés.

On a rassemblé dans le tableau 19 les valeurs de produits de solubilité de plusieurs composés peu solubles dans l'eau.

*Tableau 19*

**Produits de solubilité de quelques substances à 25 °C**

| Formule du composé | Produit de solubilité | Formule du composé | Produit de solubilité |
|---|---|---|---|
| AgCl | $1,8 \cdot 10^{-10}$ | $CaCO_3$ | $5 \cdot 10^{-9}$ |
| AgBr | $6 \cdot 10^{-13}$ | CuS | $6 \cdot 10^{-36}$ |
| AgI | $1 \cdot 10^{-16}$ | $Cu_2S$ | $1 \cdot 10^{-48}$ |
| $Cu(OH)_2$ | $2,2 \cdot 10^{-20}$ | FeS | $5 \cdot 10^{-18}$ |
| $Zn(OH)_2$ | $1 \cdot 10^{-17}$ | HgS | $10^{-52}$ |
| $BaSO_4$ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | MnS | $2,5 \cdot 10^{-10}$ |
| $CaSO_4$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | ZnS | $10^{-23}$ |

**90. Dissociation de l'eau. Exposant d'hydrogène.** Quoique l'eau pure soit mauvaise conductrice du courant électrique, sa conductibilité est mesurable; la raison en est sa faible dissociation en ions hydrogène et hydroxyle:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Connaissant la conductibilité électrique de l'eau pure, on peut calculer la concentration des ions $H^+$ et $OH^-$ dans l'eau. A 25 °C elle est égale à $10^{-7}$ mole/l.

Ecrivons la formule de la constante de dissociation de l'eau

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Récrivons cette équation de la façon suivante:

$$[H^+] [OH^-] = [H_2O] K$$

Puisque le degré de dissociation de l'eau est très petit, la concentration dans l'eau des molécules $H_2O$ non dissociées est pratiquement égale à la concentration totale de l'eau, soit 55,55 mole/l (1 litre contient 1000 g d'eau, soit 1000 : 18,02 = 55,55 moles). On peut poser que dans les solutions aqueuses diluées la concentration de l'eau a cette même valeur. Par suite on peut remplacer dans la dernière équation le produit $[H_2O] K$ par une nouvelle constante $K_{H_2O}$ et écrire

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

Cette dernière équation montre que *pour l'eau et les solutions aqueuses diluées, à température constante, le produit des concentrations des ions hydrogène et hydroxyle est une quantité constante.* Cette quantité constante s'appelle *produit ionique de l'eau.* Il est facile de trouver sa valeur numérique en substituant dans la dernière équation les valeurs numériques des concentrations des ions hydrogène et hydroxyle. Dans l'eau pure à 25 °C $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ mole/l. Par suite, à la température indiquée *

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

*Les solutions dans lesquelles les concentrations des ions hydrogène et hydroxyle sont égales sont dites neutres.* Comme nous venons de le dire, à 25 °C dans les solutions neutres les concentrations des ions hydrogène et hydroxyle sont les mêmes et égales à $10^{-7}$ mole/l. Dans les solutions acides c'est la concentration des ions hydrogène qui prédomine et dans les solutions basiques la concentration des ions hydroxyles. Mais quelle que soit la solution, acide, basique ou neutre, le produit des concentrations des ions hydrogène et hydroxyle reste invariable.

Si, par exemple, on ajoute à de l'eau pure une quantité d'acide suffisante pour porter à $10^{-3}$ mole/l la concentration des ions hydrogène, celle des ions hydroxyles doit s'abaisser jusqu'à une valeur telle que le produit $[H^+] [OH^-]$ reste égale à $10^{-14}$. Dans cette solution la concentration des ions hydroxyles sera donc égale à

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mole/l}$$

Au contraire, si on ajoute à l'eau un alcali en quantité suffisante pour que la concentration des ions hydroxyles devienne égale à

* Une élévation de la température fait croître la valeur du produit ionique de l'eau. A 100 °C elle devient égale à $5{,}5 \cdot 10^{-13}$.

$10^{-5}$ mole/l, la concentration des ions hydrogène sera égale à

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mole/l}$$

Ces exemples montrent que si on connaît la concentration des ions hydrogène dans une solution aqueuse, on connaît celle des ions hydroxyles. Par suite on peut caractériser quantitativement aussi bien le degré d'acidité ou le degré de basicité d'une solution en indiquant la concentration des ions hydrogène:

| | |
|---|---|
| Solution neutre | $[H^+] = 10^{-7}$ mole/l |
| Solution acide | $[H^+] > 10^{-7}$ mole/l |
| Solution basique | $[H^+] < 10^{-7}$ mole/l |

Il existe un procédé plus commode pour exprimer l'acidité ou la basicité d'une solution; il consiste à indiquer non pas la concentration des ions hydrogène, mais son logarithme décimal changé de signe. Cette dernière quantité est désignée sous le nom d'*exposant d'hydrogène* que l'on désigne par pH:

$$pH = -\lg [H^+]$$

Par exemple, si $[H^+] = 10^{-5}$ mole/l, $pH = 5$; si $[H^+] = 10^{-9}$ mole/l, $pH = 9$, etc. Il est donc évident que puisque dans une solution neutre $[H^+] = 10^{-7}$ mole/l, son $pH = 7$. Dans les solutions acides $pH < 7$ et devient d'autant plus petit que l'acidité de la solution est plus grande. Dans les solutions basiques $pH > 7$ et augmente à mesure que croît leur basicité.

Il existe plusieurs procédés de mesure du pH. On peut déterminer approximativement le caractère d'une solution à l'aide de réactifs spéciaux appelés *indicateurs* et dont la coloration change en fonction de la concentration des ions hydrogène. Les indicateurs les plus courants sont: le méthylorange, le méthylrouge, la phénolphtaléine. La caractéristique de quelques indicateurs est donnée dans le tableau 20.

*Tableau 20*

**Indicateurs courants**

| Dénomination | Coloration dans divers milieux | | |
|---|---|---|---|
| | acide | neutre | basique |
| Méthylorange | Rouge ($pH < 3,1$) | Orange ($3,1 < pH < 4,4$) | Jaune ($pH > 4,4$) |
| Rouge de méthyle | Rouge ($pH < 4,2$) | Orange ($4,2 < pH < 6,3$) | Jaune ($pH > 6,3$) |
| Phénolphtaléine | Incolore ($pH < 8,0$) | Rose ($8,0 < pH < 9,8$) | Rouge pourpre ($pH > 9,8$) |
| Tournesol | Rouge ($pH < 5$) | Violet ($5 < pH < 8$) | Bleu ($pH > 8$) |

La valeur du pH importe beaucoup pour de nombreux processus. Le pH du sang de l'homme et des animaux a une valeur rigoureusement invariable. Les plantes ne peuvent se développer normalement que si le pH de la solution de sol est compris entre certaines limites dépendant de l'espèce végétale. Les propriétés des eaux naturelles, notamment leur effet corrosif, dépendent grandement de leur pH.

**91. Déplacement des équilibres ioniques.** Comme tout autre équilibre chimique, l'équilibre dans les solutions d'électrolytes subsiste tant que les conditions qui le déterminent restent invariables; dès que ces conditions changent, l'équilibre se trouve rompu.

L'état d'équilibre est rompu si la concentration de l'un des ions participant à cet état d'équilibre varie: l'accroissement de cette concentration déclenche un processus tendant à lier ces ions. Soit, par exemple, une solution d'acide acétique dont la dissociation est décrite par l'équation

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

si on ajoute à cette solution un sel de l'acide acétique, on augmente la concentration des ions $CH_3COO^-$, ce qui, selon le principe de Le Chatelier, déplace l'équilibre vers la gauche, donc dans le sens d'une diminution du degré de dissociation de l'acide acétique. On en conclut que *l'introduction dans les solutions d'électrolytes faibles d'ions de même nature que ceux qu'ils produisent par dissociation entraîne une diminution du degré de dissociation des électrolytes faibles.* Par contre, toute diminution de la concentration de l'un des ions présents dans la solution entraîne la dissociation de nouvelles molécules de l'électrolyte considéré. Si on introduit, par exemple, dans une solution d'acide acétique des ions hydroxyles, ceux-ci fixant des ions hydrogène intensifient la dissociation de l'acide.

L'état d'équilibre instauré dans la solution d'un électrolyte peu soluble est perturbé d'une manière analogue: chaque fois que le produit des concentrations des ions d'un électrolyte peu soluble devient plus grand que le produit de solubilité, il apparaît dans la solution un précipité. Si, par exemple, on introduit dans une solution saturée de sulfate de calcium un autre électrolyte soluble comportant un ion commun avec le sulfate de calcium, du sulfate de potassium par exemple, la concentration des ions $SO_4^{2-}$ augmentant l'équilibre se déplace dans le sens de la formation de cristaux de $CaSO_4$. Les ions $Ca^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ sont éliminés de la solution par formation d'un précipité de $CaSO_4$, et ce processus se poursuit jusqu'à ce que le produit des concentrations de ces ions devienne égal au produit de solubilité de $CaSO_4$. La quantité du sulfate de calcium en solution s'en trouve réduite.

Ainsi *la solubilité d'un électrolyte diminue lorsqu'on introduit dans sa solution des ions de même espèce*. Cette règle n'est infirmée que si l'un des ions initialement présent dans la solution se combine avec les ions que l'on y introduit pour former des ions complexes (cf. chapitre XVIII).

Ces différents exemples permettent de formuler une règle générale. *La condition nécessaire de l'évolution des réactions entre électrolytes est l'élimination de la solution de certains ions, s'effectuant notamment par formation de substances peu dissociables, de substances gazeuses ou de substances qui se précipitent dans cette solution. Autrement dit, les réactions entre électrolytes en solution évoluent toujours dans le sens de la formation de substances les moins dissociables ou les moins solubles.*

Il en résulte notamment que les acides forts déplacent les acides faibles des solutions de leurs sels. Par exemple, lorsqu'on fait réagir de l'acétate de sodium avec de l'acide chlorhydrique, la réaction évolue presque complètement dans le sens de la formation d'acide acétique

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

ce qui s'écrit encore

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

Les réactions entre les bases fortes et les sels de bases faibles s'effectuent de façon semblable. Par exemple, en faisant agir de l'hydroxyde de sodium sur le sulfate de fer (II) on voit apparaître un précipité d'hydroxyde de fer (II)

$$FeSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2\downarrow$$

ou sous forme d'équation iono-moléculaire

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow$$

Cette dernière réaction sert d'exemple de la formation non seulement d'un électrolyte faible, mais aussi peu soluble.

Ces considérations permettent de mieux comprendre la différence entre les réactions de neutralisation d'un acide fort par une base forte et les réactions de neutralisation où l'un des partenaires est un électrolyte faible. Dans le premier cas il apparaît dans la solution un seul électrolyte faible — l'eau, dont l'équilibre

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

est fortement déplacé vers la droite, de sorte que la réaction de neutralisation est pratiquement complète. Par contre, dans le cas de la neutralisation d'un acide ou d'une base faible, il existe dans la solution au moins deux électrolytes faibles — l'eau et l'acide ou

la base faible. Ainsi dans la réaction de neutralisation de l'acide acétique par une base forte, il s'établit dans la solution deux équilibres:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

L'ion hydrogène peut donc être lié soit dans une molécule d'acide acétique, soit dans une molécule d'eau. Les ions $CH_3COO^-$ et $OH^-$ sont pour ainsi dire en concurrence pour s'attacher l'ion hydrogène. De ce fait la réaction de neutralisation considérée ne progresse que jusqu'à l'état d'équilibre

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$$

Mais cet équilibre est fortement déplacé à droite, puisque l'eau est un électrolyte beaucoup plus faible que l'acide acétique et que les ions $H^+$ sont donc surtout utilisés pour former des molécules d'eau.

Dans le cas de la neutralisation d'une base faible, telle que l'hydroxyde d'ammonium, par un acide fort, il s'établit dans la solution également deux équilibres:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Ici ce sont les ions $NH_4^+$ et $H^+$ qui se disputent la prérogative de fixer les ions hydroxyles pour former des molécules non dissociées. Par suite, cette réaction n'évolue pas elle non plus jusqu'à la fin et s'arrête lorsque s'établit l'équilibre suivant:

$$H^+ + NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

L'eau étant un électrolyte beaucoup plus faible que $NH_4OH$, l'équilibre est fortement déplacé à droite.

Des processus analogues ont également lieu dans les réactions où une substance peu soluble se transforme en un produit soluble, mais faiblement dissociable. A ce type de réactions appartient la dissolution de certains sulfures métalliques dans l'acide chlorhydrique. Par exemple, l'interaction du sulfure de manganèse avec l'acide chlorhydrique s'exprime par l'équation

$$MnS\ (s) + 2HCl = MnCl_2 + H_2S$$

ou encore

$$MnS\ (s) + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2S$$

Comme parmi les substances de base se trouve l'électrolyte peu soluble MnS, dont la formation correspond à la fixation d'ions $S^{2-}$, la réaction devrait être déplacée vers la gauche. D'autre part, la formation de l'électrolyte faible $H_2S$ implique elle aussi la fixa-

tion d'ions $S^{2-}$, ce qui devrait déplacer la réaction à droite. Les ions $S^{2-}$ participent donc à deux processus parallèles, de sorte qu'il s'établit deux équilibres:

$$S^{2-} + Mn^{2+} \rightleftarrows MnS\ (s)$$

et

$$S^{2-} + 2H^{+} \rightleftarrows H_2S$$

Selon que ce sont les ions $Mn^{2+}$ ou les ions $H^{+}$ qui fixent le plus d'ions $S^{2-}$, la réaction évoluera dans un sens ou dans l'autre. La constante de dissociation de $H_2S$ est égale à $K = K_1K_2 = 6 \cdot 10^{-22}$ (voir tableau 15); le produit de solubilité de MnS est égal, lui, à $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ (cf. tableau 19). Il s'ensuit que c'est la formation de molécules $H_2S$ qui prédomine sur la formation de molécules MnS, et la réaction s'effectue dans le sens de la dissolution du sulfure de manganèse dans l'acide chlorhydrique.

On retrouve deux équilibres analogues dans le système acide chlorhydrique — sulfure de cuivre (II). Mais dans ce cas le produit de solubilité de CuS est très petit: $6 \cdot 10^{-36}$ (cf. tableau 19). Aussi les ions $S^{2-}$ sont surtout utilisés pour la formation de molécules CuS et l'équilibre de la réaction

$$CuS\ (s) + 2HCl \rightleftarrows CuCl_2 + H_2S$$

est déplacé à gauche, ce qui implique que le sulfure de cuivre (II) est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Ces exemples permettent de donner une explication du comportement des hydroxydes amphotères. Ainsi, par exemple, l'équilibre entre le précipité d'hydroxyde de zinc et la solution sera rompu, que l'on y ajoute un acide ou un alcali. L'équilibre peut alors être représenté par le schéma suivant *:

$$\begin{array}{c} 2H^{+} + ZnO_2^{2-} \rightleftarrows Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^{-} \\ \text{solution} \\ \downarrow\uparrow \\ Zn(OH)_2 \\ \text{précipité} \end{array}$$

Lorsqu'on introduit dans une solution d'hydroxyde de zinc un acide, la concentration des ions $H^{+}$ augmente. Le produit $[H^{+}]\ [OH^{-}]$ devient supérieur au produit ionique de l'eau, ce qui donne lieu à la formation de molécules d'eau à partir des ions; de ce fait se trouve rompu l'équilibre concernant le système $Zn\,(OH)_2$. En vertu du principe de Le Chatelier, puisque la concentration des ions $H^{+}$ augmente et que les ions $OH^{-}$ sont consommés, la dissocia-

* En fait cet équilibre est plus compliqué. D'une part la dissociation s'effectue en plusieurs stades et, d'autre part, en plus des ions simples, il se forme dans la solution des ions complexes (cf. § 214). Néanmoins une approche rigoureuse de ce problème ne modifie pas les conclusions que l'on tire d'une étude simplifiée.

tion de caractère acide de Zn $(OH)_2$ doit être abaissée et celle de caractère basique renforcée. Le résultat en est que le dépôt de Zn $(OH)_2$ se dissout et il se forme un sel où le zinc joue le rôle de cation. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, par exemple, on aura la réaction

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

Si on ajoute à une solution d'hydroxyde de zinc un alcali, on fera croître la concentration des ions $OH^-$; le processus doit alors évoluer dans le sens de la fixation des ions hydrogène. On a à nouveau rompu l'équilibre mais maintenant la dissociation de Zn $(OH)_2$ s'effectue selon le mode acide. En définitive le dépôt de Zn $(OH)_2$ se dissout et il se forme un sel où le zinc joue le rôle d'anion. Par exemple, avec NaOH, on aura la réaction

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Le processus est donc possible dans les deux cas parce que la combinaison des ions $H^+$ et $OH^-$ en molécules d'eau prédomine sur la formation de molécules Zn $(OH)_2$.

**92. Hydrolyse des sels.** *On appelle hydrolyse l'interaction d'une substance avec l'eau, lorsque les parties constitutives de cette substance s'unissent aux parties constitutives de l'eau.* A titre d'exemple d'hydrolyse, considérons l'interaction du chlorure de phosphore (III) $PCl_3$ avec l'eau. Cette réaction a pour produits l'acide phosphoreux $H_3PO_3$ et l'acide chlorhydrique:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Les composés les plus divers sont sujets à l'hydrolyse. Dans ce paragraphe nous étudierons le cas le plus important — l'hydrolyse des sels.

Nous avons dit plus haut que les réactions de neutralisation, faisant intervenir des acides et des bases faibles, sont incomplètes. Cela implique l'évolution plus ou moins marquée de la réaction inverse (la réaction du sel avec l'eau) ayant pour produits l'acide et la base. On se trouve là en présence de l'hydrolyse du sel.

Aux réactions d'hydrolyse participent les sels formés par un acide et une base faibles, ou par un acide fort et une base faible, ou par un acide faible et une base forte. Les sels formés par un acide et une base forts ne subissent pas d'hydrolyse, puisque la neutralisation se réduit alors au processus

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

et que la réaction inverse, i.e. la dissociation des molécules d'eau en ions, est excessivement faible.

Considérons l'hydrolyse d'un sel formé par un acide monobasique et un métal monovalent. A titre d'exemple prenons l'acétate de

sodium qui est un sel formé par un acide faible et une base forte. L'équation décrivant son hydrolyse est de la forme

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

ce qui en notation iono-moléculaire s'écrit:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Ces équations montrent qu'ici c'est l'anion du sel qui subit l'hydrolyse et que la réaction fait apparaître des ions $OH^-$. Comme le produit ionique de l'eau $[H^+][OH^-]$ est une quantité constante, l'accumulation d'ions $OH^-$ doit s'accompagner de la disparition d'ions $H^+$. Il s'ensuit que *les solutions de sels formés par un acide faible et une base forte présentent une réaction basique.*

Dans le cas d'un sel formé par une base faible et un acide fort, c'est le cation du sel qui subit l'hydrolyse et la réaction fait apparaître des ions $H^+$. Par exemple

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$$

ou

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

L'accumulation d'ions $H^+$ entraîne une diminution de la concentration d'ions $OH^-$. Ainsi *les solutions de sels formés par un acide fort et une base faible présentent une réaction acide.*

Dans ces exemples l'hydrolyse affectait seulement une partie du sel se trouvant en solution. Cela signifie que dans ces solutions s'établissait un équilibre entre le sel et l'acide et la base qui lui ont donné naissance. La partie de la quantité totale d'une substance qui a subi l'hydrolyse détermine le *degré d'hydrolyse*; sa valeur dépend de la constante d'équilibre, de la température et de la concentration du sel.

Ecrivons l'équation d'hydrolyse sous une forme générale. Désignons par HA l'acide, par MOH la base et par MA le sel formé par leur interaction. L'équation d'hydrolyse s'écrit alors

$$MA + H_2O \rightleftharpoons HA + MOH$$

A cet équilibre correspond la constante:

$$K = \frac{[HA][MOH]}{[MA][H_2O]}$$

Dans les solutions diluées la concentration de l'eau est pratiquement constante. En posant

$$K\,[H_2O] = K_h$$

on écrira

$$K_h = \frac{[HA][MOH]}{[MA]}$$

La quantité $K_h$ s'appelle la *constante d'hydrolyse* d'un sel. Sa valeur caractérise l'aptitude d'un sel à subir l'hydrolyse; plus la valeur de $K_h$ est grande, plus l'hydrolyse est intense (à température et concentration données).

Pour un sel formé par un acide faible et une base forte la constante d'hydrolyse est liée à la constante de dissociation de l'acide $K_{ac}$ par la relation

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{ac}}$$

Cette équation montre que $K_h$ est d'autant plus grand que $K_{ac}$ est petit, ce qui revient à dire que *plus l'acide est faible, plus ses sels sont sujets à l'hydrolyse.*

Pour les sels formés par une base faible et un acide fort il existe une relation analogue entre la constante d'hydrolyse et la constante de dissociation de la base $K_{base}$:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{base}}$$

Aussi *plus la base est faible, plus ses sels sont sujets à l'hydrolyse.*

Pour des sels formés par un acide faible et une base faible la constante d'hydrolyse est liée aux constantes de dissociation de l'acide et de la base par la relation

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{ac}K_{base}}$$

Il est facile de déduire les relations entre la constante d'hydrolyse et les constantes de dissociation de l'acide et de la base en partant de l'expression de la constante d'hydrolyse. Etablissons la relation pour le cas d'un acide faible et d'une base forte. La base MOH dont est issu le sel MA étant forte, sa dissociation est pratiquement complète. On posera donc

$$[MOH] = [OH^-]$$

La dissociation du sel est également complète, ce qui implique

$$[MA] = [A^-]$$

En négligeant la part dissociée, la concentration de l'acide peut s'exprimer par sa constante de dissociation $K_{ac}$:

$$K_{ac} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{soit} \quad [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{ac}}$$

Portons les concentrations de MOH, MA et HA dans la formule de la constante d'hydrolyse:

$$K_h = \frac{[HA][MOH]}{[MA]} = \frac{[H^+][A^-][OH^-]}{K_{ac}[A^-]} = \frac{[H^+][OH^-]}{K_{ac}}$$

En remarquant que $[H^+][OH^-]$ est le produit ionique de l'eau, on a finalement

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{ac}}$$

Le degré d'hydrolyse dépend de la nature du sel, de sa concentration et de la température. La nature du sel se manifeste par la valeur de la constante d'hydrolyse. La dépendance avec la concentration tient à ce que le degré d'hydrolyse augmente avec la dilution de la solution. Considérons une solution de cyanure de potassium; il s'y établit l'équilibre

$$KCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + KOH$$

caractérisé par la constante

$$K_h = \frac{[HCN][KOH]}{[KCN]}$$

Diluons de 10 fois cette solution. Au premier moment les concentrations de toutes les substances — KCN, KOH et HCN, se trouvent diminuées de 10 fois. Par suite le numérateur dans le second membre de l'équation de la constante d'hydrolyse diminuera de 100 fois, tandis que le dénominateur ne le sera que de 10 fois. Or la constante d'hydrolyse, comme toute autre constante d'équilibre, ne dépend pas de concentrations des substances; par suite l'équilibre est rompu par la dilution et ne peut être rétabli que si le numérateur augmente et le dénominateur diminue, ce qui ne peut se faire que si une nouvelle quantité de sel s'hydrolyse. Les concentrations de HCN et de KOH augmentent alors et celle de KCN diminue. Cela signifie que le degré d'hydrolyse d'un sel augmente par dilution.

L'influence de la température sur le degré d'hydrolyse découle du principe de Le Chatelier. Toutes les réactions de neutralisation s'accompagnent d'un dégagement de chaleur (§ 88), tandis que l'hydrolyse donne lieu à une absorption de chaleur. Comme le rendement des réactions endothermiques croît avec la température, il est normal que le degré d'hydrolyse augmente avec la température.

Il en découle que pour diminuer l'hydrolyse il faut conserver les solutions à l'état concentré et à basse température. En outre une acidification des solutions de sels formés par un acide fort et une base faible doit réduire l'hydrolyse, tandis qu'une alcalinisation réduit celle des solutions de sels formés par une base forte et un acide faible.

Examinons maintenant l'hydrolyse de sels formés par un acide polybasique faible ou par une base faible d'un métal polyvalent. L'hydrolyse de ces sels s'effectue par étapes successives. Ainsi, par exemple, la première étape de l'hydrolyse du carbonate de sodium s'effectue selon l'équation

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

ou en termes iono-moléculaires

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Le sel acide ainsi formé s'hydrolyse à son tour (deuxième étape de l'hydrolyse) suivant l'équation

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + NaOH$$

ou

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

Ainsi à la première étape de l'hydrolyse il se forme l'ion $HCO_3^-$ dont la dissociation ultérieure est caractérisée par la deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique, tandis qu'à la deuxième étape de l'hydrolyse apparaît l'acide carbonique dont la dissociation est caractérisée par sa première constante de dissociation. De ce fait la constante d'hydrolyse de la première étape $K_{h.1}$ est liée à la deuxième constante de dissociation de l'acide et la constante $K_{h.2}$ de la deuxième étape d'hydrolyse est liée à la première constante de dissociation de l'acide. Ce résultat s'exprime par les relations

$$K_{h.1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{2.ac}}; \qquad K_{h.2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{1.ac}}$$

Etant donné que la première constante de dissociation de l'acide est toujours plus grande que la seconde, la constante d'hydrolyse de la première étape est toujours supérieure à la constante de la deuxième étape de l'hydrolyse:

$$K_{h.1} > K_{h.2}$$

Il est donc compréhensible que l'hydrolyse est plus intense à la première étape qu'à la seconde. En outre les ions qui se forment lors de la première étape de l'hydrolyse (dans l'exemple ci-dessus ce sont les ions $OH^-$) contribuent à déplacer vers la gauche la deuxième étape d'hydrolyse, la rendant ainsi encore moins complète.

L'hydrolyse des sels formés par une base faible d'un métal polyvalent s'effectue d'une manière analogue. Ainsi l'hydrolyse du chlorure de cuivre (II) conduit, lors de sa première étape, à la formation de chlorure d'hydroxyde cuivreux

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons CuOHCl + HCl$$

ou sous forme iono-moléculaire

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$$

La deuxième étape de l'hydrolyse ne progresse que dans une mesure négligeable suivant la réaction

$$CuOHCl + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + HCl$$

ou

$$CuOH^+ + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + H^+$$

C'est dans le cas de sels formés par un acide et une base faibles que l'hydrolyse est particulièrement intense. Conformément aux

formules que nous avons données ci-dessus, la constante d'hydrolyse est alors inversement proportionnelle au produit des constantes de dissociation de l'acide et de la base, ce qui fait qu'elle doit être particulièrement grande. Ce cas est illustré par l'hydrolyse de l'acétate d'aluminium, qui progresse jusqu'à formation de sels basiques — les acétates d'hydroxoaluminium et de dihydroxoaluminium:

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$

$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2(CH_3COO) + CH_3COOH$$

Considérons séparément l'hydrolyse du cation et celle de l'anion. Ces processus partiels s'expriment par les équations

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Il s'ensuit que l'hydrolyse du cation fait apparaître des ions $H^+$ et celle de l'anion des ions $OH^-$. Les concentrations de ces ions ne peuvent être importantes, puisqu'ils se combinent pour donner des molécules d'eau. De ce fait les deux équilibres ci-dessus se déplacent à droite. Ainsi l'hydrolyse du cation renforce l'hydrolyse de l'anion, et inversement, l'hydrolyse de l'anion renforce celle du cation.

Le caractère acide ou basique des solutions de sels formés par un acide et une base faibles dépend de la valeur du rapport des constantes de dissociation de l'acide et de la base dont est issu le sel considéré. Si c'est la constante de dissociation de l'acide qui est la plus grande, la solution présentera une réaction acide peu marquée, et si c'est la constante de dissociation de la base qui est la plus grande, la solution aura une réaction faiblement basique.

Dans le cas où l'acide et la base dont est issu le sel considéré sont non seulement des électrolytes faibles, mais encore sont peu solubles ou se décomposent avec formation de produits volatils, l'hydrolyse du sel est souvent irréversible, ce qui implique sa décomposition complète. Ainsi, si on met en présence dans une même solution le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et le carbonate de sodium, il se forme un précipité d'hydroxyde d'aluminium et il se dégage le gaz carbonique

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

ou

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

Les sels acides issus d'acides faibles sont eux aussi hydrolysables, mais en plus de l'hydrolyse il se produit une dissociation de l'anion du sel acide. Ainsi dans une solution de bicarbonate de sodium il se produit simultanément une hydrolyse de l'ion $HCO_3^-$ donnant

lieu à une accumulation d'ions $OH^-$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

et une dissociation de l'ion $HCO_3^-$ conduisant à l'apparition d'ions $H^+$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

Par suite une solution d'un sel acide peut avoir aussi bien une réaction acide qu'une réaction basique, selon que c'est la dissociation ou l'hydrolyse de l'anion qui prédomine, autrement dit le caractère acide ou basique de la solution dépend de la valeur du rapport de la constante d'hydrolyse du sel à la constante correspondante de dissociation de l'acide. Dans le cas considéré, la constante d'hydrolyse de l'anion est plus grande que la constante de dissociation de l'acide, aussi la solution présente-t-elle une réaction faiblement basique. Dans le cas contraire (hydrolyse de $NaHSO_3$, par exemple) la solution présenterait une réaction acide.

La théorie protonique des acides et des bases considère l'hydrolyse comme un cas particulier de l'équilibre acide-base en ce sens qu'il y a échange d'un proton entre une molécule d'eau et l'ion considéré. Par exemple, l'hydrolyse de l'ion ammonium peut être représentée par l'équation

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

CHAPITRE IX

# RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION ET FONDEMENTS D'ÉLECTROCHIMIE

**93. Oxydabilité des éléments.** Lorsqu'un élément existe à l'état libre, c'est-à-dire à l'état de corps simple, le mouvement des électrons autour de tous les atomes s'effectue de la même façon. Cette assertion est valable pour tous les corps simples indépendamment de leurs structures. Ainsi, par exemple, dans la molécule d'hydrogène les électrons se déplacent également auprès de chaque atome, et la molécule $H_2$ n'est pas polaire. Dans les cristaux à liaisons covalentes les liaisons chimiques entre les atomes sont également symétriques par rapport aux atomes liés. Dans les métaux la distribution des électrons libres et liés est en moyenne aussi uniforme.

Dans les corps composés il en va tout autrement. Les liaisons chimiques entre les atomes d'éléments différents ne sont plus symétriques ; dans les molécules des corps composés les liaisons covalentes sont en général polarisées. Dans les composés ioniques le caractère non uniforme de la distribution électronique atteint son maximum, puisque lors de la formation de substances à liaisons ioniques les électrons de valence passent presque entièrement de l'atome d'un élément à l'atome de l'autre élément.

La non-uniformité dans la distribution des électrons entre les atomes d'un corps composé a reçu le nom d'*oxydabilité*. On dira d'un élément dont les électrons se déplacent vers les atomes d'un autre élément (dans la liaison ionique il y a transfert d'électrons et dans la liaison polaire il s'y produit une concentration d'électrons) qu'il manifeste une *oxydabilité positive*. De même on dira qu'un élément présente une *oxydabilité négative* lorsque ses atomes attirent à soi les électrons des atomes d'un autre élément.

Le nombre d'électrons qui dans un atome d'un élément donné sont déplacés ou transférés vers un atome d'un autre élément (oxydabilité positive) ou le nombre d'électrons qu'un atome attire à soi (oxydabilité négative) s'appelle le *degré d'oxydation* de l'élément.

Pour les corps simples le degré d'oxydation d'un élément est toujours égal à zéro. Dans les corps composés certains éléments manifestent toujours le même degré d'oxydation, mais pour la majorité des éléments le degré d'oxydation varie selon les composés.

Le degré d'oxydation est invariable pour les métaux alcalins (+1), pour les métaux alcalino-terreux (+2) et pour le fluor (—1). Pour l'hydrogène le degré d'oxydation est égal à +1 dans la plupart de ses combinaisons chimiques, mais dans les hydrures métalliques (cf. § 116) et certains autres composés il est égal à —1. Le degré d'oxydation de l'oxygène est en général égal à —2; il est cependant égal à —1 dans les composés peroxydés et à +2 dans le fluorure d'oxygène $OF_2$. Dans le cas d'éléments dont le degré d'oxydation est variable, on le calcule aisément si on connaît la formule du composé; il suffit de savoir pour cela que la somme des degrés d'oxydation de tous les atomes figurant dans les molécules doit être égale à zéro.

Calculons, à titre d'exemple, le degré d'oxydation du carbone dans les composés CO, $CO_2$, $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_5OH$. Désignons par $x$ le degré d'oxydation du carbone. Sachant que le degré d'oxydation de l'hydrogène est égal à +1 et celui de l'oxygène à —2, on obtient

| | | |
|---|---|---|
| CO | $x + (-2) = 0$ | $x = +2$ |
| $CO_2$ | $x + 2(-2) = 0$ | $x = +4$ |
| $CH_4$ | $x + 4(+1) = 0$ | $x = -4$ |
| $C_2H_6$ | $2x + 6(+1) = 0$ | $x = -3$ |
| $C_2H_5OH$ | $2x + 6(+1) + (-2) = 0$ | $x = -2$ |

On peut aussi utiliser le tableau des électronégativités des éléments (tableau 6) pour déterminer le degré d'oxydation d'un élément. Il faut se rappeler alors que lors de l'établissement d'une liaison chimique les électrons se déplacent vers les atomes de l'élément le plus électronégatif. Par exemple, l'électronégativité relative du phosphore est égale à 2,2 et celle de l'iode à 2,6. Par suite dans le composé $PI_3$ les électrons communs sont déplacés vers les atomes d'iode et les degrés d'oxydation du phosphore et de l'iode sont respectivement égaux à +3 et à —1. Mais dans le nitrure d'iode $NI_3$ le degré d'oxydation de l'azote est égal à —3 et celui de l'iode à +1, puisque l'électronégativité de l'azote (3,07) est plus grande que celle de l'iode (2,6).

**94. Les réactions d'oxydo-réduction.** On peut subdiviser toutes les réactions chimiques en deux grands groupes. Le premier groupe comporte les réactions dans lesquelles le degré d'oxydation de tous les éléments entrant dans la composition des substances réagissantes reste invariable. On classera dans un second groupe les réactions dans lesquelles le degré d'oxydation d'un ou de plusieurs éléments varie.

Comme exemple des réactions du premier groupe on peut prendre la réaction de neutralisation

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Comme exemple d'une réaction du second groupe on peut citer l'interaction d'un métal et d'un acide

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Tandis que dans la réaction de neutralisation aucun élément ne modifie son degré d'oxydation, dans la deuxième réaction le degré d'oxydation du zinc passe de 0 à +2 et celui de l'hydrogène de +1 à 0.

*Les réactions dans lesquelles varient les degrés d'oxydation des éléments sont appelées réactions d'oxydo-réduction.*

Les réactions d'oxydo-réduction jouent un rôle très important dans les systèmes biologiques. Photosynthèse, respiration, digestion, tous ces processus sont les chaînes de réactions d'oxydo-réduction. Elles sont également importantes pour la technique. Ainsi toute l'industrie métallurgique est fondée sur les processus d'oxydo-réduction lors desquels les métaux sont extraits des composés naturels.

Un exemple simple d'une réaction d'oxydo-réduction est fourni par la formation d'un composé ionique à partir de corps simples. Par exemple

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Cette réaction, comme toute réaction hétérogène, comporte plusieurs étapes. A l'une de ces étapes les atomes de sodium se transforment en ions positifs; le degré d'oxydation du sodium passe alors de 0 à +1:

$$Na = Na^+ + e^-$$

*Un tel processus où l'élément cède des électrons et qui s'accompagne d'une augmentation du degré d'oxydation est appelé processus d'oxydation.*

Les électrons provenant des atomes de sodium sont captés par les atomes de chlore qui se transforment alors en ions négatifs; le degré d'oxydation du chlore passe de 0 à —1:

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

*Un processus où des électrons sont captés par les atomes et où le degré d'oxydation de l'élément diminue s'appelle processus de réduction.*

Ainsi, dans la réaction considérée, le sodium est oxydé et le chlore est réduit.

*Toute substance comportant un élément oxydable est appelée réducteur et toute substance comportant un élément réductible est appelée oxydant.* Ainsi, dans notre exemple, le sodium est le réducteur et le chlore l'oxydant.

Les équations décrivant les processus d'oxydation et de réduction montrent que lorsqu'une molécule de chlore est réduite, elle capte deux électrons, tandis que l'oxydation d'un atome de sodium libère un électron. Dans tout système le nombre total d'électrons ne varie pas au cours des réactions chimiques et par suite *le nombre d'électrons cédés par les molécules (atomes, ions) du réducteur est égal au nombre d'électrons captés par les molécules (atomes, ions) de l'oxydant.* Ainsi une molécule de chlore est capable d'oxyder deux atomes de sodium.

**95. Ecriture des réactions d'oxydo-réduction.** Dans le paragraphe précédent nous avons donné un exemple très simple d'une réaction d'oxydo-réduction; il s'agissait de la formation d'un corps composé à partir de deux corps simples. En général les équations décrivant les réactions d'oxydo-réduction sont plus compliquées et il n'est pas toujours facile de déterminer les coefficients adéquats. Nous allons considérer plusieurs exemples.

***Exemple 1.*** Interaction entre l'hydrogène iodé et l'acide sulfurique concentré. Cette réaction se déroule suivant le schéma

$$HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + H_2S + H_2O$$

Si nous calculons le degré d'oxydation des différents éléments dans les corps de base et dans les produits de la réaction, nous constaterons qu'il varie pour l'iode et le soufre. Pour l'iode dans HI il est égal à —1 et pour l'iode libre il est nul. Pour le soufre le degré d'oxydation passe de +6 (dans $H_2SO_4$) à —2 (dans $H_2S$). Ainsi le degré d'oxydation de l'iode augmente et il s'oxyde, et le soufre est réduit dans la réaction, puisque son degré d'oxydation diminue.

L'équation de l'oxydation de l'iode est simple:

$$2I^- = I_2 + 2e^- \text{ (oxydation)}$$

L'équation décrivant la réduction du soufre est plus compliquée, puisque aussi bien le corps de base ($H_2SO_4$ ou $SO_4^{2-}$) que le produit de la réaction ($H_2S$) comportent en plus du soufre d'autres éléments. Pour établir cette équation nous partirons du fait que la réaction s'effectue en milieu aqueux acide et que l'ion $SO_4^{2-}$ se transforme en une molécule $H_2S$:

$$SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$$

Les quatre atomes d'oxygène libérés doivent entrer en combinaison avec l'hydrogène pour former des molécules d'eau. Il faut donc disposer de huit ions hydrogène. D'autre part, il faut encore deux ions hydrogène pour former une molécule $H_2S$. Par conséquent 10 ions hydrogène doivent entrer en interaction avec l'ion $SO_4^{2-}$

$$SO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O$$

La charge résultante des ions figurant dans la partie de gauche de ce schéma est égale à huit charges élémentaires positives; dans la partie de droite ne figurent que des particules neutres. Comme la charge totale ne varie pas au cours du processus, il est clair que la réduction doit aussi faire intervenir huit électrons:

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O \text{ (réduction)}$$

Dans notre exemple le rapport du nombre d'électrons captés dans le processus de réduction au nombre d'électrons libérés dans le pro-

cessus d'oxydation est égal à 4 : 1. Pour établir l'équation résultante de notre réaction on doit tenir compte de ce rapport et, en additionnant les équations des processus de réduction et d'oxydation, multiplier par 4 l'équation de réduction. Dans l'écriture de la sommation on met en général à droite d'un trait vertical les facteurs adéquats:

$$\begin{array}{rl} 2I^- = I_2 + 2e^- & \vert\ 4 \\ + \quad SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O & \vert\ 1 \\ \hline SO_4^{2-} + 8I^- + 10H^+ = 4I_2 + H_2S + 4H_2O & \end{array}$$

Sous forme moléculaire cette équation s'écrit:

$$H_2SO_4 + 8HI = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

*Exemple 2.* Interaction de l'aluminium avec le nitrate de potassium en milieu basique. Le schéma de la réaction est le suivant:

$$KNO_3 + Al + KOH + H_2O \rightarrow NH_3 + KAlO_2$$

Les degrés d'oxydation de l'aluminium et de l'azote varient lors de la réaction. L'aluminium métallique (son degré d'oxydation est égal à 0) se transforme en ion $AlO_2^-$ dans lequel le degré d'oxydation de l'aluminium est égal à +3. Pour établir l'équation d'oxydation nous prendrons pour point de départ le schéma

$$Al \rightarrow AlO_2^-$$

En milieu basique l'oxygène nécessaire pour que ce processus se produise ne peut provenir que des ions $OH^-$. Pour qu'un atome d'aluminium se transforme en ion $AlO_2^-$ il faut disposer de quatre ions hydroxyles

$$Al + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

Dans la partie de gauche de ce schéma on trouve quatre charges négatives et dans sa partie de droite on en trouve encore une. Par conséquent ce processus implique que trois électrons sont cédés:

$$Al + 4OH^- = AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- \text{ (oxydation)}$$

Pour établir l'équation de la réaction de réduction nous prendrons pour base le schéma

$$NO_3^- \rightarrow NH_3$$

Ici, lors de la réaction, les atomes d'azote perdent leurs atomes d'oxygène pour fixer à leur place des atomes d'hydrogène. En milieu basique une telle substitution ne peut se faire qu'avec la participation des molécules d'eau. Il faut trois molécules d'eau pour lier les trois atomes d'oxygène et trois autres pour former une molécule $NH_3$:

$$NO_3^- + 6H_2O \rightarrow NH_3 + 9OH^-$$

Dans la partie de droite la charge totale est égale à neuf charges négatives, et dans la partie de gauche on ne trouve qu'une seule charge négative. Dans le processus interviennent donc huit électrons:

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- = NH_3 + 9OH^- \text{ (réduction)}$$

Le rapport du nombre d'électrons libérés dans le processus d'oxydation au nombre d'électrons captés dans la réduction est dans notre cas égal à 3 : 8. Par conséquent, pour obtenir l'équation résultante de la réaction, on doit additionner les équations décrivant les processus d'oxydation et de réduction après avoir multiplié la première par 8 et la seconde par 3:

$$\begin{array}{rl|l} + & Al + 4OH^- = AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- & 8 \\ & NO_3^- + 6H_2O + 8e^- = NH_3 + 9OH^- & 3 \\ \hline \multicolumn{2}{l}{8Al + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O = 8AlO_2^- + 3NH_3} & \end{array}$$

et sous forme moléculaire:

$$8Al + 3KNO_3 + 5KOH + 2H_2O = 8KAlO_2 + 3NH_3$$

***Exemple 3.*** Oxydation catalytique de l'ammoniac. Cette réaction est utilisée dans la production de l'acide nitrique (cf. § 143); elle s'effectue à 750 °C environ; le schéma de la réaction est:

$$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$$

A 750 °C la condensation de la vapeur d'eau étant impossible, nous n'écrirons pas les équations des processus d'oxydation et de réduction, ainsi que nous l'avons fait ci-dessus pour des réactions se déroulant en milieu aqueux et faisant intervenir des molécules d'eau et des ions hydrogène et hydroxyle. Nous nous contenterons de calculer le nombre d'électrons intervenant dans l'oxydation et dans la réduction, en remarquant que l'augmentation du degré d'oxydation d'un élément est égale au nombre d'électrons libérés et la diminution, au nombre d'électrons captés.

Selon le schéma de la réaction, le degré d'oxydation de l'azote et de l'oxygène varie dans la réaction. Pour l'azote il passe de —3 à +2 et pour l'oxygène diminue de 0 à —2. Ecrivons ces variations sous forme de schémas en indiquant les degrés d'oxydation des éléments par des chiffres romains (pour ne pas les confondre avec la charge de l'ion) à côté des symboles de ces éléments:

$$N^{-III} \rightarrow N^{+II} + 5e^- \text{ (oxydation)}$$

$$O_2^0 + 4e^- \rightarrow 2O^{-II} \text{ (réduction)}$$

Le rapport des nombres d'électrons captés dans le processus de réduction au nombre d'électrons libérés dans le processus d'oxydation est égal à 4 : 5. Par conséquent, cinq molécules d'oxygène suffisent

pour oxyder quatre molécules d'ammoniac:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

Dans ces trois exemples nous avons procédé dans un certain ordre pour établir les équations des réactions. On peut utiliser ces mêmes raisonnements pour établir les équations d'autres réactions d'oxydo-réduction. Pour ce faire, on procédera comme suit:

1. On écrit le schéma de la réaction où figurent les corps de base et les produits de la réaction.
2. On détermine les degrés d'oxydation des éléments contenus dans les substances figurant dans les parties de gauche et de droite du schéma de la réaction. On marquera les éléments dont les degrés d'oxydation varient.
3. On établit les équations des processus d'oxydation et de réduction et le rapport du nombre d'électrons captés dans la réduction au nombre d'électrons libérés dans l'oxydation.
4. On additionne les équations d'oxydation et de réduction en tenant compte du rapport calculé des nombres d'électrons (pt. 3).

**96. Principaux oxydants et réducteurs.** Il importe de savoir quelles substances se comportent comme des oxydants et quelles autres comme des réducteurs. Nous avons indiqué plus haut que tout oxydant doit comporter un élément dont le degré d'oxydation est susceptible de diminuer et tout réducteur comporte un élément susceptible d'accroître son degré d'oxydation. Par conséquent, les combinaisons chimiques où l'élément considéré se présente avec son plus grand degré d'oxydation se comporteront comme des oxydants, et les substances où cet élément figure avec son plus bas degré d'oxydation se comporteront comme des réducteurs.

Dans leurs combinaisons chimiques, les *métaux* ne peuvent avoir que des degrés d'oxydation positifs, le degré d'oxydation le plus bas étant égal à zéro. Cela signifie que les métaux ne présentent leur plus bas degré d'oxydation qu'à l'état libre. En effet, tous les métaux libres ne manifestent que des propriétés réductrices plus ou moins marquées suivant leur nature. On utilise dans la pratique, en qualité de réducteurs, les métaux suivants: aluminium, magnésium, sodium, potassium, zinc et quelques autres encore. Lorsqu'un métal peut présenter plusieurs degrés d'oxydation, les composés où il figure avec son plus faible degré d'oxydation sont également des réducteurs, par exemple: composés de fer (II), d'étain (II), de chrome (II), de cuivre (I).

Tous les composés des métaux où ceux-ci présentent un grand degré d'oxydation égal ou peu différent du numéro du groupe auquel appartient le métal, se comportent comme des oxydants. Dans la pratique on utilise notamment les solutions ammoniacales d'oxyde d'argent, de sulfate de cuivre (II), le chlorure de mercure (II), le

bioxyde de plomb $PbO_2$, le chlorure de fer (III), le chromate et le dichromate de potassium ($K_2CrO_4$ et $K_2Cr_2O_7$), le permanganate de potassium $KMnO_4$ et le bioxyde de manganèse $MnO_2$.

Les *éléments non métalliques* peuvent avoir des degrés d'oxydation positifs et négatifs. Il est clair que les composés où les éléments non métalliques figurent avec un grand degré d'oxydation positif peuvent se comporter comme des oxydants, tandis que les composés où ces éléments présentent un degré d'oxydation négatif sont des réducteurs.

Les principaux réducteurs sont l'hydrogène, le carbone et l'oxyde de carbone (II).

Les éléments non métalliques placés dans les parties supérieures des groupes VI et VII du tableau périodique sont des oxydants puissants. Le grand pouvoir d'oxydation de ces éléments résulte de la grande électronégativité de leurs atomes. Les propriétés oxydantes se manifestent le plus nettement dans le cas du fluor, mais dans la pratique on utilise plus fréquemment en qualité d'oxydants l'oxygène, le chlore et le brome.

Parmi les composés des éléments non métalliques se comportant comme des oxydants on doit citer aussi les acides dont les plus importants sont les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique. Dans l'acide chlorhydrique c'est l'hydrogène qui est l'élément oxydant, dans l'acide nitrique c'est l'azote, dans l'acide sulfurique dilué c'est l'hydrogène et dans l'acide sulfurique concentré c'est le soufre qui joue le rôle d'élément oxydant. L'équation décrivant le processus de réduction de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique dilué est de la forme

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

L'acide nitrique peut être réduit jusqu'à des degrés d'oxydation différents de l'azote suivant sa concentration, la température et la nature du réducteur utilisé (cf. § 142). Un des produits les plus courants de la réduction de l'acide nitrique est l'oxyde d'azote NO :

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$$

Lors de la réduction de l'acide sulfurique concentré on obtient également des produits différents (cf. § 130) dont le bioxyde de soufre

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$$

On utilise aussi en qualité d'oxydants d'autres composés des éléments non métalliques, tels que l'eau oxygénée, les sels d'acides, dont l'élément caractéristique présente dans le reste acide un degré d'oxydation élevé, par exemple les chlorates ($KClO_3$) et les perchlorates ($KClO_4$).

**97. La dualité oxydation-réduction. Oxydo-réduction intramoléculaire.** Les composés d'un élément y manifestant son plus haut degré d'oxydation ne peuvent se comporter dans les réactions d'oxydo-réduction qu'en qualité d'oxydants, de sorte que le degré d'oxydation de l'élément ne peut que diminuer. Par contre, les composés d'un élément ayant le degré d'oxydation le plus bas ne peuvent se comporter que comme des réducteurs, et par suite le degré d'oxydation de l'élément ne peut que croître. Mais si l'élément présente dans un de ses composés un degré d'oxydation intermédiaire, ses atomes peuvent aussi bien capter que céder des électrons. et ce, selon les conditions. Dans le premier cas le degré d'oxydation de l'élément doit diminuer et dans le second cas il doit augmenter. On dit alors que les composés renfermant des éléments de degré d'oxydation intermédiaire présentent une *dualité d'oxydation-réduction* et peuvent entrer en réaction tant avec les oxydants qu'avec les réducteurs.

Ainsi l'azote forme des composés où son degré d'oxydation varie de $-3$ (ammoniac et sels ammoniacaux) à $+5$ (acide nitrique et ses sels). L'azote de l'ammoniac ne peut se comporter que comme réducteur et l'azote de l'acide nitrique comme oxydant. Mais l'acide nitreux $HNO_2$ et ses sels où le degré d'oxydation de l'azote est égal à $+3$ peuvent entrer en réaction aussi bien avec des oxydants qu'avec des réducteurs énergiques. Dans le premier cas l'acide nitreux est oxydé jusqu'à l'acide nitrique et dans le second cas il est généralement réduit à l'état d'oxyde d'azote NO. Pour illustrer le double comportement de l'acide nitreux on peut citer les réactions suivantes:

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2HNO_2 + H_2S = 2NO + S + 2H_2O$$

En plus de l'acide nitreux, le soufre, l'iode, l'eau oxygénée et différentes autres substances présentent également un comportement dualiste d'oxydo-réduction.

Les substances renfermant un élément à un degré d'oxydation intermédiaire possèdent souvent une autre propriété caractéristique. Dans certaines conditions ces substances sont le siège d'un processus au cours duquel une partie de cet élément est oxydée et l'autre partie est réduite. Ce processus s'appelle *autooxydation-autoréduction.* C'est ainsi que lorsque le chlore réagit avec l'eau, on obtient un mélange d'acides chlorhydrique et hypochloreux (HClO):

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

C'est le chlore qui subit ici l'oxydation et la réduction:

$$Cl_2 + 2H_2O = 2HClO + 2H^+ + 2e^- \text{ (oxydation)}$$

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \text{ (réduction)}$$

Le processus d'autooxydation-autoréduction est encore appelé *disproportionation.*

Certains composés subissent dans des conditions déterminées (généralement lors d'un échauffement) une *oxydation-réduction intramoléculaire.* Dans ce processus une partie du composé se comporte en qualité d'oxydant et l'autre en qualité de réducteur. De nombreux processus de dissociation thermique fournissent des exemples de ce comportement. Ainsi, par exemple, dans la dissociation thermique de la vapeur d'eau

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

l'oxygène est oxydé (son degré d'oxydation passe de $-2$ à 0) et l'hydrogène est réduit (son degré d'oxydation passe de $+1$ à 0).

Un autre exemple est fourni par la réaction de décomposition du nitrite d'ammonium utilisé en laboratoire pour produire de l'azote pur

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Ici l'on $NH_4^+$ est oxydé et l'ion $NO_2^-$ est réduit à l'état d'azote libre.

**98. Sources chimiques d'énergie électrique.** Nous avons montré ci-dessus que dans toute réaction d'oxydo-réduction il se produit un transfert d'électrons du réducteur à l'oxydant. Ainsi lorsqu'on immerge une plaque de zinc dans une solution de sulfate de cuivre, on déclenche la réaction

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Ici le zinc est le réducteur et il cède ses électrons; cette partie de la réaction s'exprime par l'équation

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

L'ion cuivre est l'oxydant qui capte les électrons, ce que l'on exprime par l'équation partielle

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

Dans cet exemple les deux réactions partielles s'effectuent sur la surface de contact du zinc avec la solution, de sorte que les électrons fournis par les atomes de zinc sont aussitôt captés par les ions cuivre. On peut cependant concevoir un arrangement qui permettrait de séparer spatialement les réactions d'oxydation et de réduction, de sorte que le transfert des électrons du réducteur à l'oxydant s'effectuerait non plus directement sur le lieu même des réactions, mais par l'intermédiaire d'un conducteur de courant électrique constituant le circuit extérieur. Ce flux dirigé d'électrons circulant dans le conducteur est un courant électrique. Un tel arrangement de la

réaction d'oxydo-réduction permet de transformer son énergie en énergie électrique que l'on peut mettre à profit en branchant dans le circuit extérieur un dispositif qui la consommerait (par exemple, un élément de chauffage ou une lampe électrique).

Les dispositifs conçus pour la transformation directe de l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique sont appelés *éléments galvaniques* ou encore *sources chimiques d'énergie électrique*.

En technique on n'entend par éléments galvaniques que les sources chimiques d'énergie électrique où les réactions chimiques sont pratiquement irréversibles. Ces sources chimiques ne peuvent être rechargées et ne peuvent être utilisées qu'une seule fois. Les sources chimiques d'énergie électrique fondées sur des réactions pratiquement réversibles sont appelées *accumulateurs*; les accumulateurs peuvent être rechargés et utilisés maintes fois.

Le fonctionnement de tout élément galvanique est déterminé par l'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction. Dans sa forme la plus simple un élément galvanique est constitué par deux plaques ou deux tiges en métaux différents plongées dans une solution d'électrolyte. Un tel montage permet de séparer spatialement la réaction d'oxydo-réduction, l'oxydation s'effectuant sur un métal et la réduction sur l'autre. Les électrons sont alors transmis du réducteur à l'oxydant par un circuit extérieur.

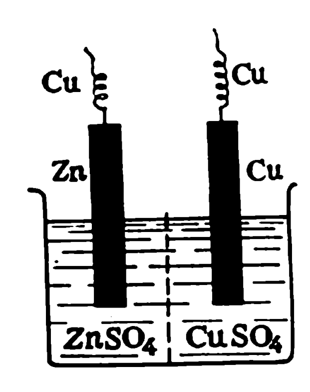


Fig. 83. Schéma de l'élément galvanique cuivre-zinc.

Examinons, à titre d'exemple, un élément galvanique cuivre-zinc dont le fonctionnement est fondé sur l'énergie libérée par la réaction entre le zinc et le sulfate de cuivre que nous venons de considérer (fig. 83). Cet élément (pile de Jacobi-Daniell) est constitué par une plaque de cuivre immergée dans une solution de sulfate de cuivre (électrode de cuivre) et une plaque de zinc immergée dans une solution de sulfate de zinc (électrode de zinc). Les deux solutions sont en contact entre elles, mais pour qu'elles ne se mélangent pas elles sont séparées par une barrière poreuse.

Lorsque l'élément fonctionne (le circuit extérieur est fermé), le zinc s'oxyde: à l'interface zinc-solution les atomes de zinc sont transformés en ions, puis une fois hydratés ils passent en solution. Les électrons libérés lors de l'oxydation du zinc s'écoulent par le circuit extérieur vers l'électrode de cuivre. L'ensemble de ces processus se laisse schématiquement représenter par l'équation de la réaction partielle appelée *équation électrochimique*

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

Sur l'électrode de cuivre s'effectue le processus de réduction des ions cuivre. Les électrons qui proviennent de l'électrode de zinc sont captés par les ions cuivre qui, se déshydratant, s'échappent de la solution et se transforment en atomes de cuivre ; ces atomes se déposent sur l'électrode sous forme de métal. L'équation électrochimique décrivant ce processus est

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

L'équation résultante de la réaction qui s'effectue dans l'élément s'obtient en additionnant les équations des deux réactions partielles. Ainsi, lorsque l'élément galvanique est en fonctionnement, les électrons libérés par le réducteur passent par le circuit extérieur pour arriver jusqu'à l'oxydant, les électrodes sont le siège de processus électrochimiques et dans la solution on observe un mouvement orienté des ions.

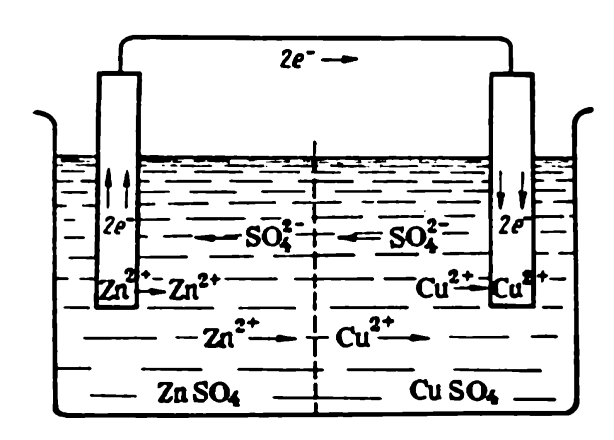



Fig. 84. Schéma montrant le déplacement des ions et des électrons dans l'élément galvanique cuivre-zinc en fonctionnement.

Le sens de déplacement des ions dans la solution est déterminé par les processus électrochimiques s'effectuant sur les électrodes. Nous avons dit que les cations générés sur l'électrode de zinc passent en solution en y créant une charge positive excessive ; à proximité de l'électrode de cuivre la solution, perdant constamment des cations, acquiert une charge négative. Il apparaît ainsi un champ électrique sous l'action duquel les cations de la solution ($Cu^{2+}$ et $Zn^{2+}$) se déplacent de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre, tandis que les anions ($SO_4^{2-}$) se déplacent en sens contraire. De ce fait la solution liquide baignant les électrodes conserve sa neutralité électrique. La figure 84 illustre le déplacement des électrons et des ions dans un élément cuivre-zinc en fonctionnement.

L'électrode sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation s'appelle *anode*. L'électrode sur laquelle s'effectue la réaction de réduction est la *cathode*. Dans l'élément cuivre-zinc l'électrode de zinc est l'anode et l'électrode de cuivre est la cathode.

Les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent dans les éléments galvaniques sont des processus complexes. Une telle réaction comporte les étapes proprement électrochimiques (transformations des atomes, des ions ou des molécules sur les électrodes), le transport des électrons et le transport des ions. Ces différentes étapes sont intercorrélées et s'effectuent à la même vitesse. Le nombre d'électrons

libérés dans l'unité de temps par le zinc est égal au nombre d'électrons captés dans l'unité de temps par les ions cuivre. Par suite, la vitesse de la réaction s'effectuant dans un élément galvanique est proportionnelle à la quantité d'électricité passant dans le circuit dans l'unité de temps; elle est donc proportionnelle à l'intensité de courant passant dans le circuit.

Le courant électrique passant dans le circuit extérieur d'un élément galvanique peut effectuer un travail utile. Or, le travail pouvant être accompli aux dépens de l'énergie d'une réaction chimique dépend de la vitesse de cette réaction; le travail atteint sa valeur maximale lorsque la vitesse de la réaction est infiniment petite, ce qui implique que la réaction s'effectue dans des conditions réversibles (cf. § 67). Par conséquent, le travail pouvant être produit aux dépens de la réaction chimique dont l'élément galvanique est le siège, dépend de l'intensité de courant que l'on en tire. Si en augmentant la résistance du circuit extérieur on rendait infiniment petite l'intensité de courant, la vitesse de la réaction s'effectuant dans l'élément deviendrait elle aussi infiniment petite, et le travail produit atteindrait sa valeur maximale. La chaleur dégagée dans le circuit intérieur de l'élément serait, elle, minimale.

Le travail produit par un courant électrique est égal au produit de la quantité d'électricité ayant traversé le circuit par la tension. Dans un élément cuivre-zinc l'oxydation d'un équivalent de zinc et la réduction simultanée d'un équivalent d'ions cuivre assurent le passage dans le circuit d'une quantité d'électricité égale à un faraday ($F = 96\,485$ coulombs *): le travail utile $A'$ de ce courant est donc

$$A' = FV$$

$V$ étant la tension aux bornes de l'élément (pôles).

Puisque la valeur de ce travail dépend de l'intensité de courant, la tension aux bornes de l'élément doit également en dépendre ($F$ est une constante). Dans le cas limite d'une réaction réversible, la tension atteint sa valeur maximale. La tension maximale qui s'établit aux bornes d'un élément galvanique où s'effectue une réaction réversible porte le nom de *force électromotrice* (f.é.m.) de l'élément.

Dans ce cas limite le travail utile du courant généré dans l'élément cuivre-zinc, où un équivalent de zinc réagit avec un équivalent d'ions cuivre, est donné par l'équation

$$A'_{max} = FV_{max} = FE$$

où $E \equiv V_{max}$ est la f.é.m. de l'élément.

* Dans les calculs on adoptera une valeur approchée de cette grandeur (96 500 C/mole).

19—0984

Il est évident que si on fait réagir une mole d'atomes de zinc avec une mole d'ions cuivre cette équation doit s'écrire

$$A_{max} = 2A'_{max} = 2FE$$

Dans le cas général où une mole d'une substance dont les ions portent une charge $z$ est dissoute (ou libérée), le travail utile maximal est lié à la f.é.m. par l'équation:

$$A_{max} = zFE$$

A température et pression constantes le travail utile maximal d'une réaction est égal à la variation changée de signe de l'énergie de Gibbs $\Delta G$ (cf. § 67). Il s'ensuit que

$$\Delta G = -zFE$$

Si les concentrations (ou plus exactement les activités) des substances participant à la réaction sont égales à l'unité, ce qui suppose que le processus s'effectue dans des conditions standards, la f.é.m. de l'élément s'appelle *f.é.m. standard* que l'on désigne par $E^\circ$. Dans ce cas l'équation ci-dessus devient

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$$

En remarquant que la variation standard de l'énergie de Gibbs d'une réaction est liée à sa constante d'équilibre (cf. § 68) par la relation

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

on peut écrire une équation reliant la f.é.m. standard à la constante d'équilibre de la réaction qui s'effectue dans l'élément galvanique

$$RT \ln K = zFE^\circ$$

On arrive à mesurer les f.é.m. avec une très grande précision; aussi ces mesures constituent-elles un des procédés les plus précis de détermination des valeurs standards de l'énergie de Gibbs et par conséquent des valeurs des constantes d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction s'effectuant dans les solutions.

Dans les éléments galvaniques les réactions d'oxydo-réduction s'effectuent dans des conditions où l'oxydant et le réducteur sont spatialement séparés. Pour mieux faire comprendre comment apparaît dans ces conditions une f.é.m., nous devons examiner en détail les phénomènes qui se produisent aux interfaces situées entre les phases constituant un élément galvanique.

Des expériences avec utilisation d'atomes marqués ont permis de démontrer directement que lorsqu'un métal M est mis en contact avec une solution de l'un de ses sels, des ions métalliques ($M^{z+}$) sont échangés entre le métal et la solution. Etant donné que les états

énergétiques des ions se trouvant dans chacune de ces phases sont différents, à l'instant où on met ces phases en contact il se produit un transfert d'ions métalliques dans la solution et un transfert des mêmes ions en sens inverse, mais à des vitesses différentes. Si c'est le transfert des ions de l'électrode vers la solution qui prédomine, la solution acquiert une charge positive et l'électrode métallique une charge négative. A mesure que ces charges augmentent, le transfert des cations dans une phase portant une charge de même signe que les cations devient de plus en plus difficile et la vitesse de ce transfert diminue, tandis que le passage des cations de la solution sur l'électrode négativement chargée s'intensifie. En fin de compte les vitesses des deux processus s'égalisent et il s'établit entre l'électrode et la solution l'équilibre suivant :

$$M^{z+} \text{ (métal)} \rightleftharpoons M^{z+} \text{ (solution)}$$

L'électrode métallique est alors chargée négativement et la solution positivement. Dans le cas où à l'instant de l'établissement du contact métal-solution la vitesse de transfert des cations du métal dans la solution était plus petite que celle du transfert inverse, il s'établirait également un équilibre, mais l'électrode porterait alors une charge positive et la solution, une charge négative.

Dans un élément Jacobi-Daniell il s'établit un équilibre entre l'électrode de zinc et la solution de sulfate de zinc

$$Zn^{2+} \text{ (métal)} \rightleftharpoons Zn^{2+} \text{ (solution de } ZnSO_4\text{)}$$

et un autre équilibre entre l'électrode de cuivre et la solution de sulfate de cuivre

$$Cu^{2+} \text{ (métal)} \rightleftharpoons Cu^{2+} \text{ (solution de } CuSO_4\text{)}$$

Il existe dans cet élément encore deux interfaces, l'une entre les solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre, l'autre entre le zinc et le cuivre (cf. fig. 83). L'interface entre les deux solutions n'exerce pas d'influence notable ni sur la valeur de la f.é.m. ni sur l'évolution de la réaction lorsque l'élément débite. Quant à l'interface entre les deux métaux, elle est traversée non par des ions, mais par des électrons *. Là aussi les états énergétiques des électrons étant différents dans le cuivre et le zinc, les vitesses initiales des transferts électroniques entre ces métaux sont différentes. Mais un état d'équilibre s'instaure rapidement, et les deux métaux acquièrent des charges résultantes de signes contraires :

$$e^- \text{ (cuivre)} \rightleftharpoons e^- \text{ (zinc)}$$

* L'interdiffusion des atomes et des ions de deux métaux s'effectue beaucoup plus lentement et n'influe pratiquement pas sur l'établissement de l'équilibre sur leur interface.

Ainsi, en circuit ouvert sur trois interfaces de l'élément Jacobi-Daniell, s'établissent des équilibres tels que les phases en contact acquièrent des charges électriques. De ce fait l'état énergétique des électrons se trouvant sur les extrémités du circuit ouvert n'est pas le même ; l'énergie de Gibbs des électrons dans le fil de cuivre branché sur l'électrode de zinc est plus grande que celle des électrons dans le fil de cuivre branché sur l'électrode de cuivre. C'est précisément la différence des énergies de Gibbs des électrons se trouvant aux extrémités du circuit ouvert qui détermine la f.é.m. de l'élément.

Lorsqu'on ferme le circuit extérieur, les électrons se déplacent de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre. De ce fait les équilibres précédemment établis sur les interfaces se trouvent rompus et il se produit un transfert orienté d'ions zinc du métal dans la solution, un transfert d'ions cuivre de la solution vers le métal et un transfert d'électrons du zinc vers le cuivre ; c'est ce qui caractérise l'évolution de la réaction d'oxydo-réduction.

En principe, n'importe quelle réaction d'oxydo-réduction peut produire de l'énergie électrique. Cependant le nombre de réactions utilisées dans les sources chimiques d'énergie électrique est fort limité. Cela tient à ce que peu de réactions d'oxydo-réduction sont susceptibles de constituer un élément galvanique ayant des caractéristiques techniques acceptables (force électromotrice importante et invariable, grande intensité du courant débité, longue période de conservation, etc.). En outre de nombreuses réactions d'oxydo-réduction exigent la mise en œuvre de substances coûteuses.

A la différence de l'élément zinc-cuivre, tous les éléments galvaniques et accumulateurs modernes utilisent un seul électrolyte. L'exploitation de ces sources de courant est beaucoup plus commode. Dans les accumulateurs au plomb, par exemple, l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique.

Dans la grande majorité des éléments galvaniques produits actuellement l'anode est en zinc et la cathode est constituée par l'oxyde d'un métal moins actif. Le lecteur trouvera au § 214 la description des principaux éléments galvaniques et dans les §§ 189, 201, 244 la description des accumulateurs.

Les sources chimiques d'énergie électrique trouvent des applications dans différents domaines techniques. Elles sont utilisées pour l'alimentation en énergie électrique des équipements de télécommunications et des appareils de mesure, des voitures, des avions, des tracteurs, elles servent également à alimenter les sources lumineuses portatives.

Toutes les sources chimiques d'énergie électrique que l'on utilise couramment présentent deux inconvénients majeurs. Tout d'abord le prix élevé des matériaux nécessaires pour leur fonctionnement (plomb, cadmium). Ensuite le rapport de la quantité d'énergie que peut fournir un élément à sa masse est petit. Depuis plusieurs

décennies on poursuit des recherches tendant à créer des éléments qui consommeraient des matériaux peu coûteux et de faible densité (gaz naturel, pétrole, hydrogène, etc.). Ce type d'élément galvanique est appelé *pile à combustible*. On accorde une grande importance au développement des éléments à combustible et on peut escompter que dans un proche avenir ils seront largement répandus.

**99. Les potentiels d'électrode.** Chaque réaction d'oxydo-réduction comporte une réaction partielle d'oxydation et une réaction partielle de réduction. Lorsqu'une telle réaction s'effectue dans un élément galvanique ou lors d'un processus d'électrolyse, chacune des réactions partielles se produit sur l'électrode convenable. Aussi désigne-t-on les réactions partielles sous le nom de *processus aux électrodes*.

Nous avons montré au § 98 que l'évolution dans un élément galvanique d'une réaction d'oxydo-réduction correspond à l'apparition d'une f.é.m. $E$, qui est liée à la variation de l'énergie de Gibbs $\Delta G$ de la réaction par l'équation

$$\Delta G = -zFE$$

La subdivision de toute réaction d'oxydo-réduction en deux réactions partielles entraîne la nécessité de représenter la f.é.m. sous forme d'une différence de deux grandeurs caractérisant chacune des réactions partielles. Ces grandeurs sont appelées *potentiels d'électrode*.

Pour l'élément zinc-cuivre, la réaction qui détermine son fonctionnement

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

est subdivisée en deux réactions partielles

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$
$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

On peut donc représenter la f.é.m. $E$ de cet élément sous forme de la différence des potentiels d'électrodes ($\varphi$), dont l'un ($\varphi_1$) correspond à la première réaction partielle et l'autre ($\varphi_2$) à la deuxième réaction partielle:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

La variation d'énergie de Gibbs $\Delta G_1$ correspondant au processus thermodynamiquement réversible de la réduction d'une mole d'ions cuivre est égale à

$$\Delta G_1 = -2F\varphi_1$$

et la variation d'énergie de Gibbs accompagnant l'oxydation thermodynamiquement réversible d'une mole d'atomes de zinc est égale à

$$\Delta G_2 = -2F\varphi_2$$

Dans le cas général, à tout processus d'oxydo-réduction

$$\mathrm{Ox} + ze^- = \mathrm{Red}$$

correspond un potentiel d'électrode φ et une variation d'énergie de Gibbs $\Delta G$ égale à

$$\Delta G = - zF\varphi$$

Red et Ox représentent ci-dessus les formes oxydée et réduite utilisées de l'élément.

Dans ce qui suit, chaque fois qu'il sera question de processus aux électrodes, nous écrirons les équations correspondantes dans le sens de la réduction (naturellement à l'exclusion des cas où il s'agirait explicitement du processus d'oxydation).

En étudiant les potentiels des processus aux électrodes les plus divers, on a établi que leurs valeurs dépendaient de trois facteurs: 1) de la nature des substances participant au processus à l'électrode, 2) du rapport des concentrations de ces substances * et 3) de la température du système. Cette triple dépendance s'exprime par l'équation

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{2{,}3RT}{zF} \lg \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

Ici $\varphi^\circ$ est le *potentiel d'électrode standard* du processus considéré; c'est une constante dont la signification physique est précisée plus bas; $R$ est la constante des gaz; $T$ la température absolue, $z$ le nombre d'électrons intervenant dans le processus, $F$ le nombre de Faraday, [Ox] et [Red] les produits des concentrations des substances participant au processus sous une forme oxydée (Ox) et réduite (Red).

La signification physique de la grandeur $\varphi^\circ$ apparaît lorsqu'on considère le cas où les concentrations (activités) de toutes les substances mises en œuvre dans le processus considéré seraient égales à l'unité. A cette condition le deuxième terme du second membre de l'équation ci-dessus devient égal à zéro ($\lg 1 = 0$) et l'équation se réduit à

$$\varphi = \varphi^\circ$$

Les concentrations (activités) qui sont égales à l'unité sont dites concentrations (activités) standards. Par suite le potentiel correspondant à ce cas est appelé *potentiel standard.* Ainsi le *potentiel d'électrode standard est le potentiel d'un processus à l'électrode donné lorsque les concentrations (activités) de toutes les substances mises en œuvre sont toutes égales à l'unité.*

---

* En toute rigueur la valeur du potentiel d'électrode dépend du rapport des activités et non de celui des concentrations des substances (cf. § 86); aussi dans toutes les équations qui suivent devrait-on remplacer les concentrations par les activités; cependant, pour des solutions peu concentrées, l'erreur que l'on commet en utilisant les concentrations est généralement faible.

Par conséquent le premier terme ($\varphi^\circ$) figurant dans l'équation du potentiel d'électrode tient compte de la nature des substances, tandis que le second terme $\left(\frac{2,3\,RT}{zF}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}\right)$ tient compte de leurs concentrations. Par ailleurs ces deux termes varient avec la température.

En substituant dans l'équation la valeur standard de la température (25 °C = 298 K), puisque c'est à cette température que l'on effectue d'habitude les mesures électrochimiques, et les valeurs numériques des constantes ($R$ = 8,31 J/mole·K, $F$ = 96 500 C/mole), on obtient l'équation suivante:

$$\varphi=\varphi^\circ+\frac{2,3\cdot 8,31\cdot 298}{z\cdot 96\,500}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}=\varphi^\circ+\frac{0,059}{z}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

Pour dresser une échelle numérique des potentiels d'électrode il faut prendre le potentiel d'un certain processus à l'électrode pour origine de cette échelle (zéro de l'échelle). Le processus choisi comme référence pour l'établissement d'une échelle des potentiels d'électrode est

$$2H^{\bullet}+2e^- = H_2$$

La variation de l'énergie de Gibbs accompagnant cette réaction partielle dans les conditions standards est posée égale à zéro. Cela entraîne que le potentiel standard de ce processus à l'électrode est lui aussi égal à zéro. Tous les potentiels d'électrode cités dans ce cours ainsi que dans la majorité des ouvrages modernes sont rapportés à l'*échelle définie par rapport à l'hydrogène.*

Fig. 85. Electrode à hydrogène.

Le processus défini ci-dessus est réalisé sur une *électrode à hydrogène.* Celle-ci se présente sous forme d'une plaque de platine recouverte d'une couche de platine spongieux déposée par un procédé électrolytique et immergée dans une solution acide où on fait barboter un courant d'hydrogène (fig. 85). L'hydrogène présente une grande solubilité dans le platine; lors de sa dissolution dans le platine une partie des molécules d'hydrogène est dissociée en atomes (le platine catalyse ce processus). A l'interface du platine et de la solution d'acide s'effectuent les processus d'oxydation des atomes ou de réduction des ions hydrogène. Le platine lui-même ne participe pratiquement pas aux réactions à l'électrode et n'intervient que comme support spongieux imprégné d'hydrogène atomique.

La valeur du potentiel de l'électrode à hydrogène est reproductible avec une très grande précision et c'est pour cette raison qu'on a choi-

si l'électrode à hydrogène comme étalon de l'échelle des potentiels d'électrode.

Etablissons la forme de l'équation générale du potentiel d'électrode lorsqu'on l'applique à l'électrode à hydrogène. Conformément à l'équation des processus aux électrodes (cf. p. 294) on a $z = 2$, $[Ox] = [H^+]^2$, $[Red] = [H_2]$. La concentration de l'hydrogène dissous dans le platine est proportionnelle à sa pression partielle $p_{H_2}$:

$$[H_2] = kp_{H_2}$$

où $k$ est une quantité constante à une température donnée. En l'incluant dans la valeur de $\varphi^\circ$ on obtient

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059 \lg [H^+] - 0{,}030 \lg p_{H_2}$$

En règle générale la pression partielle de l'hydrogène $p_{H_2}$ est égale à la pression atmosphérique normale que l'on pose par convention égale à l'unité. Le dernier terme devient alors nul ($\lg 1 = 0$) et on a

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059 \lg [H^+]$$

Puisque nous avons posé que le potentiel standard du processus considéré était égal à zéro

$$\varphi = 0{,}059 \lg [H^+]$$

et en remarquant que $\lg [H^+] = -$ pH, on obtient finalement

$$\varphi = -0{,}059 \text{ pH}$$

Pour déterminer le potentiel d'un quelconque processus à l'électrode, on doit constituer un élément galvanique avec l'électrode étudiée et l'électrode à hydrogène standard et mesurer sa f.é.m. Puisque le potentiel de l'électrode à hydrogène standard a été posé égal à zéro, la f.é.m. mesurée représente le potentiel du processus à l'électrode considéré.

Dans la pratique de mesures des potentiels d'électrode on utilise non pas l'électrode à hydrogène standard, mais d'autres électrodes plus maniables dont les potentiels ont été préalablement déterminés par rapport à l'électrode à hydrogène étalon. Dans ce cas la f.é.m. de l'élément est donnée par l'équation

$$E = |\varphi_{réf} - \varphi_x|$$

où $E$ représente la f.é.m. de l'élément ; $\varphi_{réf}$ la valeur du potentiel de référence, $\varphi_x$ le potentiel d'électrode mesuré.

En résolvant l'équation par rapport à $\varphi_x$ on obtient : lorsque $\varphi_{réf} > \varphi_x$

$$\varphi_x = \varphi_{réf} - E$$

lorsque $\varphi_{réf} < \varphi_x$

$$\varphi_x = \varphi_{réf} + E$$

En qualité d'électrodes de référence on utilise le plus souvent l'électrode argent-chlore et l'électrode au calomel. L'électrode argent-chlore est constituée par un fil d'argent recouvert d'une couche de AgCl et immergé dans une solution d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure. En circuit fermé cette électrode est le siège de la réaction suivante:

$$AgCl + e^- = Ag^+ + Cl^-$$

L'électrode au calomel est constituée par du mercure recouvert d'une suspension de calomel $Hg_2Cl_2$ dans une solution de KCl. La reproductibilité des potentiels de ces électrodes est très bonne. La figure 86 représente un circuit de montage utilisant une électrode au calomel.

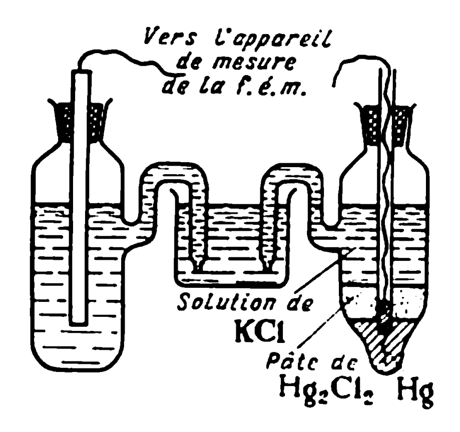



Fig. 86. Montage pour la mesure des potentiels d'électrode: à gauche — l'électrode dont on mesure le potentiel; à droite — l'électrode au calomel; au milieu — le récipient de jonction.

Pour déterminer la valeur d'un potentiel d'électrode il faut mesurer non pas la tension aux bornes d'un élément débitant du courant, mais sa f.é.m. Lorsqu'on mesure une f.é.m., la résistance du circuit extérieur (c'est-à-dire de l'appareil de mesure) doit être très grande. Aussi, dans l'élément, la réaction ne se produit pratiquement pas et les potentiels d'électrode correspondent à des processus réversibles, autrement dit à un état d'équilibre électrochimique aux électrodes. Par suite on dit que les potentiels d'électrode sont des *potentiels d'électrode d'équilibre* ou plus simplement des *potentiels d'équilibre.*

Voyons la forme que prend l'équation générale du potentiel d'électrode dans quelques cas particuliers.

1. Le processus à l'électrode s'exprime par l'équation

$$M^{z+} + ze^- = M$$

M désignant les atomes d'un métal et $M^{z+}$ ses ions portant $z$ charges.

C'est le cas des deux électrodes de l'élément zinc-cuivre et d'une manière générale de toute électrode métallique plongée dans la solution de l'un des sels de ce même métal. La forme oxydée du métal correspond aux ions et la forme réduite aux atomes. Par conséquent $[Ox] = [M^{z+}]$ et $[Red] = \text{const}$, puisque à température constante la concentration des atomes dans un métal est constante. En incorporant cette valeur constante de [Red] dans la valeur de $\varphi^\circ$ on obtient

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg [M^{z+}]$$

Par exemple, pour le processus $Ag^+ + e^- = Ag$

$$\varphi = 0{,}799 + 0{,}059 \lg [Ag^+]$$

et pour le processus $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

$$\varphi = -0{,}763 + 0{,}030 \lg [Zn^{2+}]$$

2. Le processus d'électrode s'exprime par l'équation

$$M^{z_2+} + (z_2 - z_1) e^- = M^{z_1+}$$

Dans ce cas la forme oxydée du métal $M^{z_2+}$ et sa forme réduite $M^{z_1+}$ se trouvent toutes deux en solution, de sorte que leurs concentrations sont variables. Par suite on doit écrire

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{z_2 - z_1} \lg \frac{[M^{z_2+}]}{[M^{z_1+}]}$$

Par exemple, pour le processus $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$\varphi = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Dans ce cas, ainsi que dans ceux que nous examinerons par la suite, l'électrode sur laquelle s'effectue le processus doit être faite en une substance inerte, le platine par exemple.

Dans les exemples ci-dessus, les processus d'électrode ne font intervenir que les ions d'un seul élément. Or, il arrive souvent que la substance qui s'oxyde ou se trouve réduite est composée non pas d'un seul, mais de plusieurs éléments. Le plus souvent l'oxydant renferme de l'oxygène; dans ce cas au processus d'électrode participent l'eau et les produits de sa dissociation — ions hydrogène (en milieu acide) et ions hydroxyles (en milieu basique). Voyons quelle sera alors la forme des équations du potentiel des processus aux électrodes.

3. Le processus à l'électrode s'exprime par l'équation

$$O_2 + 4H^+ + 2e^- = 2H_2O$$

Cette réaction partielle qui évolue dans le sens de la réduction joue un rôle extrêmement important dans la corrosion des métaux (cf. § 196). L'oxygène est l'oxydant le plus répandu qui provoque la corrosion des métaux en milieux aqueux.

Dans ce processus, grâce à la réduction de l'oxygène et à la participation des ions hydrogène, il se forme de l'eau. Par conséquent $[Red] = [H_2O]^2$ et $[Ox] = [O_2]\,[H^+]^4$. Dans les solutions diluées on peut admettre que la concentration de l'eau est constante. La concentration de l'oxygène dans la solution est proportionnelle à sa pression partielle dans l'atmosphère entourant la solution ($[O_2] = kp_{O_2}$). En procédant à des transformations nécessaires et

en désignant la somme des quantités constantes par $\varphi^\circ$ on a

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059 \lg [H^+] + \frac{0{,}059}{4} \lg p_{O_2}$$

La valeur de $\varphi^\circ$ pour le processus considéré est $\varphi^\circ = 1{,}228$ V. Donc

$$\varphi = 1{,}228 - 0{,}059pH + 0{,}015 \lg p_{O_2}$$

Pour une pression partielle de l'oxygène égale à la pression atmosphérique normale (que l'on pose égale à l'unité), $\lg p_{O_2} = 0$ et la dernière équation prend la forme

$$\varphi = 1\ 228 - 0{,}059 \text{ pH}$$

4. Dans le cas de processus aux électrodes décrits par des équations plus compliquées, les expressions des potentiels comportent un plus grand nombre de concentrations variables. Considérons par exemple le processus suivant:

$$MnO_4^- + 8H \ + 5e^- = Mn^2 \ + 4H_2O$$

Cette réaction partielle (qui évolue dans le sens de la réduction) se réalise en faisant réagir du permanganate de potassium avec la plupart des réducteurs en milieu acide.

Les concentrations de toutes les substances participant à ce processus à l'électrode, excepté l'eau, sont variables. Pour ce processus $\varphi^\circ = 1{,}507$ V. L'équation du potentiel d'électrode se présente sous la forme

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0{,}059}{5} \lg [H^+] =$$
$$= 1{,}507 + 0{,}012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0{,}095 \text{ pH}$$

Les exemples 3 et 4 montrent que, dans le cas de processus électrochimiques faisant intervenir l'eau, la concentration des ions hydrogène figure dans le numérateur du terme logarithmique de l'équation du potentiel. De ce fait les potentiels d'électode de ces processus dépendent du pH de la solution et sont d'autant plus grands que la solution est plus acide.

Nous avons indiqué que la dépendance du potentiel d'électrode avec la nature des substances participant aux processus aux électrodes s'exprimait par la valeur de $\varphi^\circ$. Par suite il a été convenu de dresser la liste des processus aux électrodes d'après les valeurs de leurs potentiels standards. Dans le tableau 21 les équations des principaux processus aux électrodes et les valeurs des potentiels d'électrode correspondants sont écrites dans l'ordre des $\varphi^\circ$ croissants.

*Tableau 21*

**Potentiels d'électrode dans les solutions aqueuses à 25 °C et à pression partielle des gaz égale à la pression atmosphérique normale**

| Processus aux électrodes | Equation du potentiel d'électrode |
|---|---|
| $Li^+ + e^- = Li$ | $\varphi = -3{,}045 + 0{,}059 \lg [Li^+]$ |
| $Rb^+ + e^- = Rb$ | $\varphi = -2{,}925 + 0{,}059 \lg [Rb^+]$ |
| $K^+ + e^- = K$ | $\varphi = -2{,}924 + 0{,}059 \lg [K^+]$ |
| $Cs^+ + e^- = Cs$ | $\varphi = -2{,}923 + 0{,}059 \lg [Cs^+]$ |
| $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ | $\varphi = -2{,}866 + 0{,}030 \lg [Ca^{2+}]$ |
| $Na^+ + e^- = Na$ | $\varphi = -2{,}714 + 0{,}059 \lg [Na^+]$ |
| $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | $\varphi = -2{,}363 + 0{,}030 \lg [Mg^{2+}]$ |
| $H_2 + 2e^- = 2H^-$ | $\varphi = -2{,}251 - 0{,}059 \lg [H^-]$ |
| $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | $\varphi = -1{,}663 + 0{,}020 \lg [Al^{3+}]$ |
| $Ti^{2+} + 2e^- = Ti$ | $\varphi = -1{,}630 + 0{,}030 \lg [Ti^{2+}]$ |
| $Mn^{2+} + 2e^- = Mn$ | $\varphi = -1{,}179 + 0{,}030 \lg [Mn^{2+}]$ |
| $Cr^{2+} + 2e^- = Cr$ | $\varphi = -0{,}913 + 0{,}030 \lg [Cr^{2+}]$ |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | $\varphi = -0{,}763 + 0{,}030 \lg [Zn^{2+}]$ |
| $Cr^{3+} + 3e^- = Cr$ | $\varphi = -0{,}744 + 0{,}020 \lg [Cr^{3+}]$ |
| $[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$ | $\varphi = -0{,}61 + 0{,}059 \lg \frac{[[Au(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2}$ |
| $2H^+ + 2e^- = H_2$ | $\varphi = -0{,}059\ pH$ |
| $I_2(s) + 2e = 2I^-$ | $\varphi = 0{,}536 - 0{,}059 \lg [I^-]$ |
| $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$ | $\varphi = 0{,}564 + 0{,}059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]}$ |
| $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | $\varphi = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ |
| $NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$ | $\varphi = 0{,}78 + 0{,}059 \lg [NO_3^-] - 0{,}118\ pH$ |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$ | $\varphi = 0{,}788 + 0{,}030 \lg [Hg_2^{2+}]$ |
| $Ag^+ + e^- = Ag$ | $\varphi = 0{,}799 + 0{,}059 \lg [Ag^+]$ |
| $Hg^{2+} + 2e^- = Hg$ | $\varphi = 0{,}850 + 0{,}030 \lg [Hg^{2+}]$ |
| $2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$ | $\varphi = 0{,}920 + 0{,}030 \lg \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}$ |
| $Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$ | $\varphi = 1{,}065 - 0{,}059 \lg [Br^-]$ |
| $Pt^{2+} + 2e^- = Pt$ | $\varphi = 1{,}188 + 0{,}030 \lg [Pt^{2+}]$ |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}228 - 0{,}059\ pH$ |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | $\varphi = 1{,}333 + 0{,}010 \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 0{,}138\ pH$ |
| $Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-$ | $\varphi = 1{,}359 - 0{,}059 \lg [Cl^-]$ |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 4H_2O$ | $\varphi = 1{,}449 - 0{,}030 \lg [Pb^{2+}] - 0{,}118\ pH$ |
| $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | $\varphi = 1{,}498 - 0{,}020 \lg [Au^{3+}]$ |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ | $\varphi = 1{,}507 + 0{,}012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0{,}095\ pH$ |
| $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}685 + 0{,}030 \lg [SO_4^{2-}] - 0{,}118\ pH$ |
| $Au^+ + e^- = Au$ | $\varphi = 1{,}692 + 0{,}059 \lg [Au^+]$ |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}692 + 0{,}020 \lg [MnO_4^-] - 0{,}079\ pH$ |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}776 + 0{,}030 \lg [H_2O_2] - 0{,}059\ pH$ |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$ | $\varphi = 2{,}010 + 0{,}030 \lg \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[SO_4^{2-}]^2}$ |
| $F_2 + 2e^- = 2F^-$ | $\varphi = 2{,}87 - 0{,}059 \lg [F^-]$ |

Le rang qu'occupe dans ce tableau un système électrochimique donné caractérise sa capacité d'oxydo-réduction. On entend ici par *système électrochimique* l'ensemble de toutes les substances prenant part à un processus d'électrode donné.

La capacité d'oxydo-réduction est une notion qui caractérise précisément le système électrochimique considéré; néanmoins on parle fréquemment de la capacité d'oxydo-réduction d'une substance (ou d'un ion) donnée. On doit cependant avoir en vue que de nombreuses substances peuvent être oxydées ou réduites à l'état de produits différents. Par exemple, le permanganate de potassium (ou l'ion $MnO_4^-$) suivant les conditions, en premier lieu suivant la valeur du pH de la solution, peut être réduit soit à l'état d'ion $Mn^{2+}$, soit à l'état de $MnO_2$, soit encore à l'état d'ion $MnO_4^{2-}$.

Les processus à l'électrode correspondants s'expriment par les équations suivantes:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$$

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$$

Comme les potentiels standards de ces trois processus ont des valeurs différentes (voir tableau 21), la position de chacun de ces systèmes rangés dans l'ordre des valeurs de $\varphi^\circ$ est différente. On voit donc qu'un seul et même oxydant ($MnO_4^-$) peut occuper plusieurs positions distinctes dans la série des potentiels standards.

Les éléments qui ne manifestent dans leurs composés qu'un seul degré d'oxydation ont des caractéristiques d'oxydo-réduction simples et n'occupent dans la série des potentiels standards qu'un petit nombre de places. Ce sont surtout les métaux des sous-groupes principaux I à III du tableau périodique. Les éléments qui forment des composés où ils peuvent assumer un grand nombre de degrés d'oxydation différents (ce sont les éléments non métalliques et certains métaux des sous-groupes latéraux du tableau périodique), occupent dans la série des $\varphi^\circ$ un grand nombre de positions.

La série des potentiels d'électrode standards permet de trancher la question du sens des réactions d'oxydo-réduction spontanées. De même que dans le cas d'une réaction chimique ordinaire, le facteur déterminant est le signe de la variation de l'énergie de Gibbs de la réaction. Si l'on juxtapose deux systèmes électrochimiques pour constituer un élément galvanique, lors de son fonctionnement les électrons s'écoulent spontanément de son pôle négatif pour aller vers son pôle positif; les électrons passent donc du système électrochimique de plus faible potentiel d'électrode vers le système dont le potentiel d'électrode est plus grand. Or cela signifie que le premier système se comporte en qualité de réducteur et le second système en qualité d'oxydant. Par conséquent, dans un élément galvanique, *une réaction d'oxydo-réduction peut évoluer spontanément dans un sens tel que le système électrochimique de plus grand potentiel d'électrode se comporte en qualité d'oxydant et subit donc une réduction.* Si les mêmes substances entrent en interaction directe, le sens de la réaction sera naturellement le même que celui qui se manifeste lorsque la réaction s'effectue dans un élément galvanique.

Lorsque l'oxydant et le réducteur se trouvent à grande distance l'un de l'autre dans la série des $\varphi^\circ$, le sens de la réaction est pratiquement déterminé par leurs positions relatives dans la série. Par exemple, le zinc ($\varphi^\circ = -0{,}763$ V) doit se substituer au cuivre ($\varphi^\circ = +0{,}337$ V) dans la solution aqueuse d'un sel de cuivre, quelle que soit la concentration pratiquement réalisable de cette solution. Dans le cas où les valeurs de $\varphi^\circ$ de l'oxydant et du réducteur sont peu différentes, on ne pourra déterminer le sens de la réaction spontanée qu'en tenant compte de l'influence qu'exercent sur les potentiels d'électrode les concentrations des substances concernées. Par exemple, la réaction

$$Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+} = 2Hg + 2Fe^{3+}$$

peut évoluer spontanément aussi bien dans un sens que dans l'autre, suivant les concentrations des ions mercure et fer. On distingue dans cette réaction deux systèmes électrochimiques:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg \qquad (1)$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad (2)$$

A ces processus d'électrode correspondent les potentiels suivants:

$$\varphi_1 = 0{,}788 + 0{,}030 \lg[Hg_2^{2+}]$$

$$\varphi_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Calculons les valeurs de $\varphi_1$ et $\varphi_2$ lorsque $[Hg_2^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ mole/1000 g $H_2O$:

$$\varphi_1 = 0{,}788 + 0{,}030 \lg 10^{-1} = 0{,}788 - 0{,}030 \cong 0{,}76 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0{,}771 - 3 \cdot 0{,}059 \cong 0{,}59 \text{ V}$$

Par conséquent, pour le rapport des concentrations choisi $\varphi_1 > \varphi_2$ et la réaction évolue de gauche à droite.

Calculons maintenant les valeurs de $\varphi_1$ et $\varphi_2$ pour un rapport inverse des concentrations, c'est-à-dire pour $[Hg_2^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-4}$ et $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ mole/1000 g $H_2O$:

$$\varphi_1 = 0{,}788 + 0{,}030 \lg 10^{-4} = 0{,}788 - 4 \cdot 0{,}030 \cong 0{,}67 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0{,}771 + 3 \cdot 0{,}059 \cong 0{,}95 \text{ V}$$

Nous voyons que pour ces valeurs des concentrations $\varphi_2 > \varphi_1$ et la réaction évolue de droite à gauche.

Si une réaction d'oxydo-réduction se produit avec participation d'eau et d'ions hydrogène ou d'ions hydroxyles, on doit tenir compte encore du pH du milieu.

On a répertorié dans le tableau 21 38 réactions partielles ; en les combinant deux à deux on peut décider du sens de $\frac{38 \cdot 37}{2} = 703$ réactions spontanées.

***Exemple.*** Soit à déterminer le sens d'évolution éventuelle de la réaction

$$2KBr + PbO_2 + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Br_2 + 2KNO_3 + 2H_2O$$

Ecrivons cette équation sous la forme iono-moléculaire

$$2Br^- + PbO_2 + 4H^+ = Pb^{2+} + Br_2 + 2H_2O$$

Nous trouvons dans le tableau 21 les potentiels d'électrode standards des systèmes électrochimiques figurant dans la réaction

$$Br_2 + 2e^- = 2Br^- \qquad \varphi_1^\circ = 1{,}065 \text{ V}$$

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 4H_2O \qquad \varphi_2^\circ = 1{,}449 \text{ V}$$

C'est toujours le système électrochimique ayant le plus haut potentiel d'électrode qui se comporte en oxydant. Comme $\varphi_2^0$ est notablement plus grand que $\varphi_1^0$, on en conclut que pratiquement à toutes les concentrations des substances mises en action l'ion bromure jouera le rôle de réducteur et sera oxydé par le bioxyde de plomb ; la réaction évoluera donc spontanément de gauche à droite.

Plus la position qu'occupe dans la série des potentiels standards un système donné est éloignée de son commencement, plus son potentiel standard est élevé et plus sa forme oxydée se comporte comme un oxydant énergique. Inversement, un système qui se trouve rapproché du commencement de la série des potentiels se comporte dans sa forme réduite comme un réducteur d'autant plus puissant que la valeur de $\varphi^\circ$ est petite. Nous trouvons en effet vers la fin de la liste parmi les formes oxydées des oxydants aussi énergiques que $F_2$, $H_2O_2$, $MnO_4^-$. Les réducteurs les plus énergiques sont les formes réduites des systèmes se trouvant au début de la liste des potentiels tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

A mesure qu'une réaction d'oxydo-réduction progresse, les concentrations des substances mises en œuvre diminuent et celles des produits de la réaction augmentent. De ce fait les potentiels des réactions partielles se modifient : le potentiel d'électrode de l'oxydant diminue, tandis que le potentiel d'électrode du réducteur augmente. Lorsque ces deux potentiels s'égalisent, la réaction prend fin et il s'établit l'état d'équilibre chimique.

**100. Série des potentiels des métaux.** Si on regroupe dans la série des potentiels d'électrode les processus pouvant être décrits par l'équation générale

$$M^{z+} + ze^- = M$$

on obtient la *série des potentiels* (*ou tensions*) *des métaux*. On inclut dans cette série, en plus des métaux, l'hydrogène, afin de pouvoir décider quels métaux peuvent déplacer l'hydrogène des solutions aqueuses d'acides. La série des potentiels métalliques est donnée

*Tableau 22*

**Série des potentiels métalliques**

| Equation du processus à l'électrode | Potentiel standard $\varphi^\circ$ à 25 °C, V | Equation du processus à l'électrode | Potentiel standard $\varphi^\circ$ à 25 °C, V |
|---|---|---|---|
| $Li^+ + e^- = Li$ | —3,045 | $Co^{2+} + 2e^- = Co$ | —0,277 |
| $Rb^+ + e^- = Rb$ | —2,925 | $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ | —0,250 |
| $K^+ + e^- = K$ | —2,924 | $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$ | —0,136 |
| $Cs^+ + e^- = Cs$ | —2,923 | $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ | —0,126 |
| $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ | —2,866 | $Fe^{3+} + 3e^- = Fe$ | —0,037 |
| $Na^+ + e^- = Na$ | —2,714 | $2H^+ + 2e^- = H_2$ | 0 |
| $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | —2,363 | $Bi^{3+} + 3e^- = Bi$ | 0,215 |
| $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | —1,663 | $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | 0,337 |
| $Ti^{2+} + 2e^- = Ti$ | —1,630 | $Cu^+ + e^- = Cu$ | 0,520 |
| $Mn^{2+} + 2e^- = Mn$ | —1,179 | $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$ | 0,788 |
| $Cr^{2+} + 2e^- = Cr$ | —0,913 | $Ag^+ + e^- = Ag$ | 0,799 |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | —0,763 | $Hg^{2+} + 2e^- = Hg$ | 0,850 |
| $Cr^{3+} + 3e^- = Cr$ | —0,744 | $Pt^{2+} + 2e^- = Pt$ | 1,188 |
| $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | —0,440 | $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | 1,498 |
| $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$ | —0,403 | $Au^+ + e^- = Au$ | 1,692 |

dans le tableau 22. Le rang qu'occupe un métal donné dans cette série caractérise son aptitude aux réactions d'oxydo-réduction en solutions aqueuses dans les conditions standards. Les ions métalliques sont des oxydants et les métaux à l'état de corps simples sont des réducteurs. Plus le rang qu'occupe ce métal dans la série est élevé, plus énergique est son action oxydante dans une solution aqueuse, et inversement, un métal à l'état de corps simple est un réducteur d'autant plus énergique qu'il se trouve plus rapproché du début de la série des potentiels.

Le potentiel du processus d'électrode

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

est égal à $-0{,}059 \cdot 7 = -0{,}41$ V en milieu neutre (pH = 7) (cf. § 99). Les métaux actifs se trouvant au début de la série et présentant un potentiel plus négatif que —0,41 V sont capables de déplacer l'hydrogène de l'eau. Le magnésium ne déplace l'hydrogène de l'eau qu'à chaud. Les métaux situés entre le magnésium et le cadmium ne peuvent dans les conditions usuelles déplacer l'hydrogène de l'eau. La surface de ces métaux se recouvre de pellicules d'oxydes qui les isolent *.

* Il est bien évident que les potentiels des métaux immergés dans de l'eau sont différents des potentiels rapportés aux conditions standards ; dans la majorité des cas ces potentiels sont plus négatifs. Néanmoins cela n'affecte pas la validité des considérations relatives à l'aptitude des métaux à se substituer à l'hydrogène dans la molécule d'eau.

Les métaux situés entre le magnésium et l'hydrogène déplacent l'hydrogène des solutions aqueuses des acides. Certains métaux se recouvrent de pellicules protectrices freinant la réaction. La couche d'oxyde recouvrant l'aluminium le rend stable non seulement vis-à-vis de l'eau, mais aussi des solutions de certains acides. Le plomb ne se dissout plus dans l'acide sulfurique dont la concentration est inférieure à 80 %, car le sulfate de plomb $PbSO_4$ qui se forme est insoluble et recouvre la surface du plomb d'une pellicule qui le protège. L'important ralentissement de l'oxydation d'un métal par formation à sa surface de couches d'oxydes ou de sels porte le nom de *passivation* du métal. On dit que le métal est passivé.

Les métaux se déplacent mutuellement dans les solutions de leurs sels. Le sens de la réaction de substitution est déterminé par la position relative des métaux dans la série des potentiels des métaux. Dans les cas concrets on ne devra pas perdre de vue que les métaux actifs déplacent l'hydrogène non seulement de l'eau, mais aussi de n'importe quelle solution aqueuse. Par suite le déplacement mutuel des métaux dans les solutions de leurs sels ne se produit pratiquement qu'avec des métaux disposés après le magnésium dans la série des potentiels.

Le déplacement des métaux de leurs composés par d'autres métaux a été étudié en détail par le chimiste russe Békétov. Il rangea tous les métaux selon leur activité chimique dans une « série de déplacement » qui préfigurait la série des potentiels.

Les positions relatives de certains métaux dans la série des potentiels et dans le tableau périodique peuvent sembler à première vue inadéquates. Ainsi, par exemple, selon sa position dans le tableau périodique, le potassium devrait présenter une plus grande activité chimique que le sodium et l'activité chimique du sodium devrait être plus grande que celle du lithium. Dans la série des potentiels c'est le lithium qui apparaît comme le métal le plus actif, le potassium occupant une position intermédiaire entre le lithium et le sodium. D'après leurs positions dans le tableau périodique, le zinc et le cuivre devraient avoir sensiblement la même activité chimique; or dans la série des potentiels le zinc se trouve notablement plus haut que le cuivre. La raison de ces singularités s'interprète comme suit.

Pour comparer entre eux des métaux occupant dans le tableau périodique des places quelconques, on caractérise leur activité chimique (leur capacité réductrice) par l'énergie d'ionisation de leurs atomes libres. Effectivement, lorsqu'on parcourt de haut en bas le premier sous-groupe principal du tableau périodique, on constate que l'énergie d'ionisation des atomes diminue; cette diminution est déterminée par l'augmentation des rayons atomiques (les électrons périphériques sont alors à plus grande distance du noyau) ainsi que par le renforcement de l'effet d'écran par les couches électroniques

intermédiaires entre le noyau et les électrons périphériques (cf. § 30). C'est pour cela que les atomes de potassium font preuve d'une plus grande activité chimique, d'un plus grand pouvoir réducteur que les atomes de sodium, et ces derniers sont plus actifs que les atomes de lithium.

Lorsqu'on compare entre eux les métaux d'après leur rang dans la série des potentiels, on caractérise leurs activités chimiques par la valeur du travail effectué pour transformer un métal à l'état solide en des ions hydratés se trouvant en solution aqueuse. Ce travail peut être considéré comme la somme de trois termes: l'énergie *d'atomisation* qui est le processus de transformation d'un métal compact en atomes libres, l'énergie *d'ionisation* des atomes métalliques libres et l'énergie *d'hydratation* des ions formés. L'énergie d'atomisation caractérise la solidité du réseau cristallin du métal considéré. L'énergie d'ionisation des atomes, donc l'énergie d'arrachement des électrons de valence, dépend directement de la position du métal dans le tableau périodique. L'énergie libérée lors de l'hydratation des ions dépend de la structure électronique des ions, de leur charge et de leur rayon. Les ions lithium et potassium portant la même charge électrique, mais ayant des rayons différents, créent autour d'eux des champs électriques différents. Le champ électrique que crée l'ion lithium, dont les dimensions sont petites, est plus grand que celui que crée l'ion potassium de plus grande dimension. Il en résulte que l'hydratation des ions lithium libérera plus d'énergie que celle des ions potassium.

Ainsi dans la transformation envisagée on doit enregistrer une dépense d'énergie pour les processus d'atomisation et d'ionisation et un gain d'énergie dans l'hydratation des ions. Plus la dépense totale d'énergie sera petite, plus l'évolution du processus sera aisée et plus la position du métal dans la série des potentiels sera proche de son commencement. Or, des trois composantes de l'énergie totale, une seule — l'énergie d'ionisation, dépend directement de la place qu'occupe le métal considéré dans le tableau périodique. Il n'y a donc aucune raison d'escompter que la position relative de certains métaux dans la série des potentiels coïncide avec leurs positions relatives dans le tableau périodique. Ainsi pour le lithium la dépense totale d'énergie est plus petite que pour le potassium et par suite le lithium se place devant le potassium dans la série des potentiels.

Pour le zinc et le cuivre la dépense d'énergie pour l'ionisation des atomes libres est peu différente du gain d'énergie accompagnant l'hydratation des ions. Mais le cuivre métallique forme un réseau cristallin plus solide que celui du zinc, ainsi que le prouve la comparaison des points de fusion de ces métaux : le zinc fond à 419,5 °C et le cuivre à 1083 °C. Par suite l'énergie d'atomisation de ces métaux est fort différente et de ce fait la dépense totale d'énergie est plus

grande pour le cuivre que pour le zinc ; c'est ce qui détermine les positions relatives de ces métaux dans la série des potentiels.

Si à la place de l'eau on envisage d'autres solvants, l'ordre de disposition des métaux dans la série des potentiels peut se trouver modifié. La raison en est que l'énergie de solvatation des ions de métaux différents ne varie pas de la même façon lorsqu'on passe d'un solvant à un autre.

Par exemple, l'ion cuivre subit une solvatation intense dans certains solvants organiques et de ce fait, par rapport à ces solvants, le cuivre se trouve dans la série des potentiels avant l'hydrogène et le déplace dans les solutions acides.

Ces considérations montrent qu'à la différence du système périodique des éléments, la série des potentiels des métaux ne saurait refléter une loi générale sur la base de laquelle on pourrait caractériser d'une manière très générale les propriétés chimiques des métaux. La série des potentiels ne caractérise que l'aptitude à l'oxydo-réduction d'un système électrochimique constitué par un métal et un ion métallique et considéré dans des conditions parfaitement déterminées ; les grandeurs qu'on y trouve sont rapportées à des solutions aqueuses, à la température de 25 °C et à une concentration (activité) unité des ions métalliques.

**101. L'électrolyse.** On entend par *électrolyse* l'ensemble de processus qui se produisent lorsqu'on fait passer un courant électrique continu à travers un système électrochimique comportant deux électrodes et un électrolyte fondu ou une solution d'électrolyte.

Un exemple en est fourni par l'électrolyse ignée du chlorure de magnésium. Lorsqu'on fait passer un courant à travers un bain fondu de $MgCl_2$, les cations magnésium se déplacent sous l'action du champ électrique vers l'électrode négative où ils subissent une réduction par interaction avec les électrons qui y parviennent par le circuit extérieur

$$Mg^{2+} + 3e^- = Mg$$

Les anions chlore se déplacent vers le pôle positif et s'y oxydent en libérant des électrons. Le processus primaire est l'étape proprement électrochimique où se produit l'oxydation des ions chlore

$$2Cl^- = 2Cl + 2e^-$$

le processus secondaire étant la combinaison des atomes de chlore en molécules

$$2Cl = Cl_2$$

En additionnant les équations des processus aux électrodes on obtient l'équation globale de la réaction d'oxydo-réduction qui se

produit lors de l'électrolyse ignée de $MgCl_2$:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- = Mg + Cl_2$$

Cette réaction ne se produit pas spontanément; l'énergie qu'il faut communiquer au système pour que cette réaction s'effectue est fournie par une source d'énergie électrique extérieure.

Comme dans le cas des sources chimiques d'énergie électrique, l'électrode sur laquelle s'effectue le processus de réduction s'appelle cathode; l'électrode sur laquelle s'effectue l'oxydation s'appelle anode. Cependant, dans l'électrolyse, la cathode porte une charge négative et l'anode une charge positive, autrement dit les signes portées par les électrodes sont contraires à ceux que l'on trouve dans un élément galvanique débitant du courant. La raison en est que les processus qui ont lieu lors d'une électrolyse sont contraires aux processus qui se manifestent dans un élément galvanique. *Lors de l'électrolyse la réaction chimique se produit aux dépens de l'énergie du courant électrique fourni par une source extérieure, tandis que dans un élément galvanique l'énergie de la réaction chimique qui s'y produit spontanément est transformée en énergie électrique.*

Lorsqu'on étudie l'électrolyse des solutions aqueuses, on ne doit pas oublier qu'en plus des ions de l'électrolyte on y trouve encore les ions $H^+$ et $OH^-$ provenant de la dissociation de l'eau. Sous l'action du champ électrique les ions hydrogène se meuvent vers la cathode et les ions $OH^-$ vers l'anode. Aussi sur la cathode se déchargent aussi bien les cations de l'électrolyte que les cations hydrogène. De même à l'anode on trouve les anions de l'électrolyte et les ions hydroxyles. En outre les molécules d'eau peuvent subir une oxydation et une réduction électrochimiques.

La nature des processus chimiques qui se produisent aux électrodes lors de l'électrolyse dépend en premier lieu des valeurs relatives des potentiels d'électrode des systèmes électrochimiques concernés. Si plusieurs processus sont susceptibles de se produire, c'est celui qui consomme le moins d'énergie qui se manifestera. Cela signifie qu'à la cathode seront réduites les formes oxydées du système électrochimique présentant le potentiel d'électrode le plus élevé, tandis qu'à l'anode aura lieu l'oxydation des formes réduites du système électrochimique caractérisé par le potentiel d'électrode le plus bas. L'évolution de certains processus électrochimiques se trouve freinée du fait de la nature du matériau de l'électrode; ces cas sont expressément mentionnés dans ce qui suit.

Dans notre étude des *processus cathodiques* se produisant dans l'électrolyse des solutions aqueuses, nous nous limiterons au cas le plus important, celui de la réduction cathodique conduisant à la précipitation des éléments à l'état libre. Il est alors nécessaire de tenir compte de la valeur du potentiel du processus de réduction des ions hydrogène. La valeur de ce potentiel dépend de la concentration

des ions hydrogène (cf. § 99); dans les solutions neutres (pH = 7) ce potentiel est égal à $\varphi = -0{,}059 \cdot 7 = -0{,}41$ V. Par conséquent, si le cation de l'électrolyte est un métal dont le potentiel d'électrode est notablement plus positif que celui de l'hydrogène (—0,41 V), dans une solution neutre de cet électrolyte on pourra obtenir un dépôt de ce métal sur la cathode. C'est le cas de métaux qui occupent dans la série des potentiels une position voisine de celle de l'hydrogène ou qui le suivent. Si, par contre, le potentiel du métal constituant le cation de l'électrolyte est notablement plus négatif que —0,41 V, ce métal ne sera pas réduit et c'est l'hydrogène qui sera libéré à la cathode. C'est le cas des métaux que l'on trouve au début de la série des potentiels au-dessus du titane. Enfin, dans le cas où le potentiel du métal est proche de —0,41 V (métaux se trouvant vers le milieu de la série des potentiels Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), on peut s'attendre aussi bien à une réduction du métal qu'à une libération d'hydrogène et ce, suivant la concentration de la solution et les conditions de l'électrolyse *; il arrive souvent que le métal et l'hydrogène sont libérés simultanément.

La libération électrochimique de l'hydrogène dans des solutions acides est due à la décharge des ions hydrogène. Dans les solutions neutres ou basiques la libération de l'hydrogène résulte de la réduction électrochimique de l'eau:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

Ainsi, la nature du processus cathodique lors de l'électrolyse des solutions aqueuses est déterminée surtout par la position du métal considéré dans la série des potentiels. Dans de nombreux cas la valeur du pH de la solution, la concentration des ions du métal et d'autres conditions de l'électrolyse ont aussi une grande importance.

Lorsqu'on étudie les *processus anodiques*, il importe de tenir compte de la possibilité d'une oxydation du matériau de l'anode au cours de l'électrolyse. Aussi distingue-t-on l'électrolyse avec anode inerte et l'électrolyse avec anode active. On dit qu'une anode est *inerte* lorsque le matériau de l'anode n'est pas oxydé lors de l'électrolyse. Le matériau d'une anode *active* est par contre oxydé pendant l'électrolyse. Pour réaliser une anode inerte on utilise le plus souvent le graphite, le charbon et le platine.

Dans l'électrolyse avec *anode inerte* des solutions aqueuses de bases, d'acides oxygénés et des sels de ces acides, ainsi que de l'acide fluorhydrique et des fluorures, il se produit une oxydation électrochimique de l'eau avec libération d'oxygène sur l'anode. Ce processus s'effectue différemment suivant la valeur du pH de la solution et

* Les conditions les plus importantes pour l'électrolyse sont: la densité de courant, la température, la composition de la solution. La *densité de courant* est égale au rapport de l'intensité de courant à la surface active de l'électrode.

peut donc s'exprimer par des équations différentes. En milieu basique l'équation du processus s'écrit

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

et en milieu acide ou neutre on a l'équation

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Dans les cas considérés l'oxydation électrochimique de l'eau est le processus le plus favorable du point de vue énergétique. Les anions renfermant de l'oxygène ou bien ne peuvent être oxydés, ou bien ils le sont à des potentiels très élevés. Par exemple, le potentiel standard d'oxydation de l'ion $SO_4^{2-}$

$$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$$

est égal à 2,010 V, valeur beaucoup plus grande que le potentiel standard d'oxydation de l'eau (1,228 V). Le potentiel standard d'oxydation de l'ion $F^-$ est encore plus élevé (2,87 V).

Dans l'électrolyse des solutions aqueuses d'acides non oxygénés et de leurs sels (exception faite de HF et des fluorures), les anions se déchargent à l'anode. Ainsi, dans l'électrolyse des solutions de HI, HBr, HCl et des halogénures correspondants, on recueille à l'anode de l'halogène. Notons que la libération du chlore à l'anode dans l'électrolyse de HCl et des chlorures se trouve en contradiction avec les positions respectives des éléments dans la série des potentiels d'électrode standards des systèmes:

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \quad (\varphi^\circ = 1,359 \text{ V})$$

et

$$O_2 + 4H^+ + 2e^- = 2H_2O \quad (\varphi^\circ = 1,228 \text{ V})$$

Cette anomalie résulte de ce que le second de ces processus ne se produit qu'au prix d'une importante surtension (voir à ce sujet le § 104), déterminée par ce que le matériau de l'anode exerce une action ralentissante sur le processus de libération de l'oxygène.

Dans le cas où on utilise une *anode active*, le nombre de processus oxydants se faisant mutuellement concurrence monte à trois; ce sont l'oxydation électrochimique de l'eau donnant lieu à un dégagement d'oxygène, la décharge de l'anion (qui s'oxyde) et l'oxydation électrochimique du métal de l'anode (ce que l'on appelle la *dissolution anodique* du métal). De ces différents processus possibles se réalisera celui qui est le plus avantageux du point de vue énergétique. Si le métal de l'anode se trouve dans la série des potentiels standards au-dessus des deux autres systèmes électrochimiques, on observera la dissolution anodique du métal. S'il n'en est pas ainsi, on observera à l'anode soit une libération d'oxygène, soit la décharge de l'anion.

Nous allons examiner plusieurs cas typiques que l'on rencontre dans l'électrolyse des solutions aqueuses.

*Electrolyse d'une solution aqueuse de* $CuCl_2$ *avec anode inerte.* Puisque dans la série des potentiels le cuivre est disposé après l'hydrogène, les ions $Cu^{2+}$ se déchargent à la cathode avec formation d'un dépôt de cuivre métallique. A l'anode se produit la décharge des ions chlorure.

L'électrolyse des solutions de chlorure de cuivre (II) s'effectue suivant le schéma *

$$CuCl_2$$

$$\text{Cathode} \leftarrow Cu^{2+} \qquad 2Cl^- \rightarrow \text{Anode}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- = \boxed{Cu} \qquad 2Cl^- = 2Cl + 2e^-$$

$$2Cl = \boxed{Cl_2}$$

*Electrolyse d'une solution aqueuse de* $K_2SO_4$ *avec anode inerte.* Puisque dans la série des potentiels le potassium se trouve placé bien avant l'hydrogène, il se produira à la cathode un dégagement d'hydrogène et une accumulation d'ions $OH^-$. A l'anode auront lieu un dégagement d'oxygène et une accumulation d'ions $H^+$. Simultanément dans l'espace cathodique parviendront des ions $K^+$ et dans l'espace anodique des ions $SO_4^{2-}$, aussi en tous ses points la solution restera électriquement neutre. Mais on verra s'accumuler de l'alcali dans l'espace cathodique et de l'acide dans l'espace anodique.

Schéma de l'électrolyse d'une solution de sulfate de potassium:

$$2K_2SO_4$$

$$\text{Cathode} \leftarrow 4K \qquad 2SO_4^{2-} \rightarrow \text{Anode}$$

$$4H_2O + 4e^- = \boxed{\begin{matrix} 4K^+ \\ 4OH^- \end{matrix}} + 4H \qquad 2H_2O = \boxed{\begin{matrix} 2SO_4^{2-} \\ 4H^+ \end{matrix}} + 2O + 4e^-$$

$$4H = \boxed{2H_2} \qquad 2O = \boxed{O_2}$$

*Electrolyse d'une solution de* $NiSO_4$ *avec anode en nickel.* Le potentiel standard du nickel (—0,250 V) est plus grand que —0,41 V; aussi, pendant l'électrolyse d'une solution neutre de $NiSO_4$, à la cathode il se produit principalement une décharge des ions $Ni^{2+}$ et du nickel se dépose sur la cathode. A l'anode s'effectue le processus inverse — l'oxydation du métal, puisque le potentiel du nickel est beaucoup plus petit que le potentiel d'oxydation de l'eau et, *a fortiori*, plus petit que le potentiel d'oxydation de l'ion $SO_4^{2-}$. Ainsi l'électrolyse se réduit dans ce cas à la dissolution du métal de l'anode et à sa déposition sur la cathode.

* Sur ce schéma et les schémas suivants les formules des corps qui sont les produits de l'électrolyse sont encadrées.

Schéma de l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel:

$$NiSO_4$$

$$\text{Cathode} \leftarrow Ni^{2+} \qquad SO_4^{2-} \rightarrow \text{Anode}$$

$$Ni^{2} + 2e^- = \boxed{Ni} \qquad Ni = \boxed{\begin{matrix} SO_4^{2-} \\ Ni^{2+} \end{matrix}} + 2e^-$$

Ce processus est utilisé pour le raffinage électrolytique du nickel (voir § 103).

**102. Les lois de l'électrolyse.** L'aspect quantitatif de l'électrolyse a été étudié pour la première fois dans les années 30 du XIX[e] siècle par le remarquable physicien anglais Michael Faraday. A la suite de ses études il établit les lois de l'électrolyse suivantes:

1. La masse de la substance formée au cours de l'électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électricité ayant traversé la solution.

Cette loi découle de la nature même de l'électrolyse. Nous avons déjà dit qu'à l'interface métal-solution s'effectue un processus électrochimique, c'est-à-dire une interaction des ions ou des molécules de l'électrolyte avec les électrons du métal, donc les substances formées par électrolyse résultent de ce processus. Il est bien évident que la masse des produits libérés à chacune des électrodes est toujours proportionnelle au nombre d'électrons ayant passé à travers le circuit, c'est-à-dire à la quantité d'électricité.

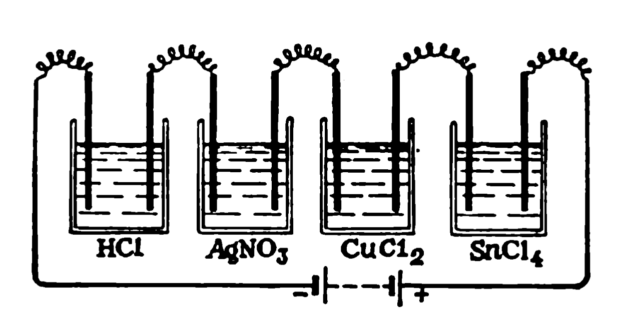



Fig. 87. Schéma d'un montage pour l'étude de la loi de Faraday.

2. Une même quantité d'électricité libère aux électrodes des masses de produits, qui pour des composés chimiques différents sont entre elles, à un facteur simple près, comme les nombres proportionnels des produits libérés.

Supposons, par exemple, que l'on fasse passer un courant électrique successivement dans des solutions d'acide chlorhydrique, de nitrate d'argent, de chlorure de cuivre (II) et de chlorure d'étain (IV) (fig. 87). Déterminons au bout de quelque temps les quantités des produits de l'électrolyse libérés aux électrodes. On constate que pendant le temps d'électrolyse nécessaire pour dégager d'une solution d'acide chlorhydrique un gramme d'hydrogène, c'est-à-dire une mole d'atomes, dans les autres solutions on obtient sur les cathodes les masses suivantes des métaux qui s'y sont déposés:

| | Electrolyte | | |
|---|---|---|---|
| | $AgNO_3$ | $CuCl_2$ | $SnCl_4$ |
| Masse du dépôt métallique, en g | 107,9 | 31,8 | 29,7 |
| Masse atomique du métal | 107,87 | 63,55 | 118,69 |

En comparant les masses libérées des métaux avec les masses atomiques des mêmes métaux nous voyons qu'il se dépose 1 mole d'atomes d'argent, 1/2 mole d'atomes de cuivre et 1/4 mole d'atomes d'étain. Autrement dit, les quantités des substances libérées aux cathodes sont égales à leurs équivalents. On arrive aux mêmes résultats en déterminant les quantités des substances libérées aux anodes. On constate que dans les première, troisième et quatrième cellules d'électrolyse il a été libéré dans chacune 35,5 g de chlore et dans la deuxième cellule 8 g d'oxygène; on se rend bien compte qu'ici également les substances sont libérées en quantités égales à leurs équivalents.

En analysant la deuxième loi de l'électrolyse du point de vue de la théorie électronique on comprend aisément la raison pour laquelle dans tout processus d'électrolyse les substances sont libérées en quantités chimiquement équivalentes. Considérons, par exemple, l'électrolyse du chlorure de cuivre (II). Pour que le métal se dépose à la cathode, il faut que chaque ion cuivre reçoive deux électrons de la cathode; simultanément deux ions chlorure libèrent deux électrons sur l'anode et se transforment en atomes de chlore. Par conséquent le nombre d'atomes de cuivre libérés sera toujours deux fois plus petit que le nombre d'atomes de chlore libérés à l'anode, ce qui implique que les masses de cuivre et de chlore seront entre elles comme leurs masses équivalentes.

Il a été établi par des mesures que la quantité d'électricité requise pour assurer la transformation électrochimique d'un équivalent de substance est égale à 96 485 (approximativement 96 500) coulombs. Cette quantité d'électricité a reçu le nom de *faraday* que l'on désigne par la lettre $F$.

La deuxième loi de l'électrolyse suggère une méthode de détermination directe des équivalents des éléments. Cette même loi sert de base pour les calculs de la production électrochimique.

Les lois de l'électrolyse s'appliquent à l'électrolyse des solutions, des électrolytes fondus et des électrolytes solides à conduction purement ionique.

**103. L'électrolyse industrielle.** L'électrolyse trouve ses principales applications industrielles en métallurgie, en chimie et en galvanotechnique.

Dans l'industrie métallurgique, par électrolyse ignée et par électrolyse des solutions aqueuses, on produit des métaux ou on procède

au raffinage électrolytique des métaux, afin d'en éliminer les impuretés nuisibles et d'en extraire des constituants de valeur.

Par *électrolyse ignée* on produit les métaux ayant des potentiels d'électrode fortement négatifs, ainsi que certains de leurs alliages.

Aux hautes températures, l'électrolyte et les produits de l'électrolyse peuvent entrer en réaction entre eux, avec l'air et avec les matériaux des électrodes et de la cuve électrolytique. C'est pour cette raison qu'un schéma d'électrolyse très simple prend une allure compliquée (cas de l'électrolyse ignée de $MgCl_2$ utilisée pour la production du magnésium).

On utilise en qualité d'électrolytes fondus non pas des composés déterminés, mais des mélanges de plusieurs composés. Ceux-ci présentent l'avantage d'avoir des températures de fusion plus basses, ce qui permet d'effectuer l'électrolyse à plus basse température.

Actuellement on produit par électrolyse ignée les métaux suivants: aluminium, magnésium, sodium, lithium, béryllium et calcium. On n'utilise pratiquement pas le procédé d'électrolyse ignée pour produire le potassium, le baryum, le rubidium et le cæsium, vu leur grande activité chimique et leur importante solubilité dans les sels fondus. Depuis peu l'électrolyse ignée commence à être utilisée pour la production de certains métaux réfractaires.

Lorsqu'on assure le dépôt électrolytique d'un métal donné par électrolyse d'une solution, on dit que l'on effectue son *extraction électrochimique*. Un minerai brut ou concentré, après avoir été soumis à différents traitements chimiques, est amené à l'état d'une solution renfermant le métal à extraire. Après élimination des impuretés contenues dans la solution, celle-ci est soumise à l'électrolyse. Le métal est déposé sur la cathode et dans la plupart des cas c'est un métal de haute pureté. Ce procédé est surtout utilisé pour la production du zinc, du cuivre et du cadmium.

On soumet les métaux au *raffinage électrolytique* pour éliminer les impuretés. Pour cela on coule le métal à affiner en plaques qui constituent les anodes des électrolyseurs. Lorsque l'on fait passer le courant, le métal de l'anode se dissout et passe dans la solution sous forme de cations. Ces cations se déchargent ensuite sur la cathode en formant sur celle-ci un dépôt compact du métal pur. Les impuretés qui étaient contenues dans l'anode soit restent insolubles et se déposent au fond de la cuve sous forme de *boue anodique*, soit passent dans l'électrolyte d'où on les évacue de manière continue ou périodique.

Considérons à titre d'exemple le raffinage électrolytique du cuivre. Le principal constituant de la solution est le sulfate de cuivre qui est le sel le plus répandu et le moins cher de tous les sels de cuivre. La conductibilité électrique des solutions de $CuSO_4$ étant trop faible, on ajoute à l'électrolyte de l'acide sulfurique. D'autre part, on y in-

troduit de petites quantités d'additions favorisant la formation de dépôts compacts du métal affiné.

Les impuretés métalliques contenues dans le cuivre brut peuvent être classées en deux grands groupes:

1) Fe, Zn, Ni, Co. Ce sont les métaux ayant des potentiels d'électrode notablement plus négatifs que le potentiel du cuivre. Aussi ces métaux se dissolvent à l'anode avec le cuivre, mais ne pouvant se déposer à la cathode, ils s'accumulent dans l'électrolyte, ce qui implique la nécessité de le purifier périodiquement.

2) Au, Ag, Pb, Sn. Les métaux nobles (Au et Ag) ne sont pas dissous à l'anode et en cours de l'électrolyse ils se déposent au fond de la cuve, se mélangeant avec les autres boues anodiques que l'on extrait périodiquement de la cuve. Le plomb et l'étain contenus dans l'anode de cuivre brut se dissolvent en même temps que le cuivre, mais forment dans l'électrolyte des composés peu solubles qui se précipitent et que l'on évacue de la cuve.

Le procédé de raffinage électrolytique est utilisé pour purifier le cuivre, le nickel, le plomb, l'étain, l'argent et l'or.

On distingue dans la galvanotechnique la galvanostégie et la galvanoplastie. La *galvanostégie* est le procédé qui consiste à recouvrir par électrolyse une pièce métallique d'une couche d'un métal différent pour la protéger de la corrosion, de l'usure ou encore dans un but décoratif. Parmi les nombreux processus de galvanisation utilisés en technique, les plus importants sont le chromage, le zincage et le nickelage.

Le procédé de galvanisation des pièces comporte les opérations suivantes. La pièce métallique à galvaniser après décapage et nettoyage est immergée dans une solution d'un sel du métal de revêtement; elle est insérée en qualité de cathode dans un circuit de courant continu. Lorsque l'on fait passer le courant à travers l'électrolyseur, la pièce traitée se recouvre d'une couche du métal de protection. Pour obtenir un bon effet protecteur, il faut que le dépôt métallique soit dense et à grains fins, ce qui lui confère en outre de meilleures propriétés mécaniques.

La *galvanoplastie* est le procédé qui consiste à obtenir la reproduction métallique en relief de moulures d'une empreinte, en y déposant par électrolyse une couche métallique. Ce procédé est utilisé pour produire des matrices employées pour la fabrication de pièces diverses par compression (disque de phonographes, boutons, etc.), des matrices pour impression en relief sur le cuir et le papier, matrices pour la fabrication de circuits radiotechniques imprimés, etc. La galvanoplastie a été conçue au début du XIX$^e$ siècle par B. S. Jacobi.

La galvanotechnique inclut encore différents procédés de traitement électrochimique des surfaces métalliques: le polissage électrolytique de l'acier, l'oxydation de l'aluminium, du magnésium. L'oxydation est un traitement anodique des métaux, lors duquel la

couche d'oxyde superficiel acquiert une structure spéciale accroissant la résistance à la corrosion du métal. L'anodisation permet de conférer au métal un aspect décoratif.

Dans l'industrie chimique les procédés électrolytiques sont utilisés pour la production de nombreuses substances dont le fluor, le chlore, la soude caustique, l'hydrogène, de nombreux oxydants, notamment l'eau oxygénée.

**104. La polarisation électrochimique et la surtension.** Lorsqu'une électrode se trouve portée à un potentiel égal à son potentiel d'équilibre, elle est le siège de l'équilibre électrochimique suivant:

$$\mathrm{Ox} + ze^- \rightleftarrows \mathrm{Red}$$

Lorsque l'on modifie le potentiel de l'électrode dans un sens positif ou négatif, à l'électrode commencent à se produire des processus d'oxydation ou de réduction. La déviation du potentiel d'une électrode par rapport à son potentiel d'équilibre s'appelle la *polarisation électrochimique*.

Pour polariser une électrode il suffit de la brancher dans un circuit de courant continu. Pour cela il faut constituer une cellule électrolytique comportant un électrolyte et deux électrodes dont l'une est l'électrode étudiée et l'autre l'électrode auxiliaire. Suivant le mode de branchement de cette cellule dans un circuit de courant continu, l'électrode étudiée sera tantôt la cathode, tantôt l'anode de la cellule. Ce procédé de polarisation est appelé polarisation à l'aide d'une source extérieure d'énergie électrique.

Considérons un exemple simple de polarisation. Soit une électrode de cuivre plongée dans une solution 0,1 *m* de $CuSO_4$ ne renfermant aucune impureté, oxygène dissous y compris. Tant que le circuit n'est pas fermé, le potentiel de l'électrode a sa valeur d'équilibre qui à 25 °C est égale à

$$\varphi = 0{,}337 + 0{,}030 \lg 10^{-1} \cong 0{,}31 \text{ V}$$

A l'interface métal-solution d'électrolyte s'établit l'équilibre électrochimique

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

Relions l'électrode au pôle négatif de la source du courant, ce qui revient à en faire une cathode. Il apparaît dans cette électrode un excès d'électrons, ce qui rend plus négatif son potentiel et entraîne la rupture de l'équilibre électrochimique. Les électrons attirent à soi les cations cuivre se trouvant en solution, ce qui donne lieu à un processus de réduction

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

Si on branche l'électrode au pôle positif de la source de courant, elle se transforme en anode et perd de ce fait une partie des électrons, son potentiel devenant plus positif ; l'équilibre s'en trouvera rompu. L'électrode sera alors le siège d'un processus d'oxydation s'accompagnant d'une libération d'électrons :

$$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$$

Aussi une polarisation de l'électrode dans le sens négatif donne lieu à un processus de réduction et une polarisation rendant le potentiel de l'électrode plus positif s'accompagne d'un processus d'oxydation. On désigne le processus de réduction sous le nom de *processus cathodique* et le processus d'oxydation sous le nom de *processus anodique*. En conséquence une polarisation dans le sens négatif est dite *polarisation cathodique* et une polarisation dans le sens positif est dite *polarisation anodique*.

On peut utiliser un procédé différent pour polariser une électrode consistant à la mettre en contact avec un système électrochimique dont le potentiel d'électrode est plus positif ou plus négatif que celui de l'électrode considérée.

Considérons le fonctionnement de l'élément galvanique zinc-cuivre. En circuit ouvert, sur chacune des électrodes règne un état d'équilibre électrochimique, les potentiels d'électrodes correspondant à ces équilibres sont cependant différents. Pour des solutions 0,1$m$ ces potentiels sont égaux à

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = 0\ 337 + 0{,}030 \lg 10^{-1} \cong 0{,}31 \text{ V}$$

$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763 + 0{,}030 \lg 10^{-1} \cong -0\ 79 \text{ V}$$

Lorsqu'on ferme le circuit, chacune des électrodes exerce une action polarisante sur l'autre ; par la mise en contact avec l'électrode de zinc le potentiel de l'électrode de cuivre dérive dans le sens négatif, tandis que le potentiel de l'électrode de zinc devient plus positif sous l'influence du contact avec le cuivre. Autrement dit l'électrode de cuivre subit une polarisation cathodique et l'électrode de zinc une polarisation anodique. Les équilibres électrochimiques qui régnaient sur les deux électrodes sont simultanément détruits et des processus électrochimiques commencent à se produire ; sur l électrode de cuivre a lieu le processus cathodique

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

et sur l'électrode de zinc le processus anodique

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

La polarisation de l'électrode est une condition indispensable à l'évolution de tout processus aux électrodes. Du taux de polarisation dépendent les vitesses des processus aux électrodes : plus le taux de polarisation d'une électrode est important, plus grande est la vitesse de la réaction partielle qui s'effectue sur cette électrode.

La vitesse des processus aux électrodes dépend encore de plusieurs autres facteurs. Considérons, par exemple, la réduction cathodique des ions hydrogène. Si la cathode est en platine, pour arriver à une vitesse donnée de dégagement de l'hydrogène on doit lui

conférer une valeur déterminée de polarisation. Si l'on remplace l'électrode de platine par une électrode d'argent (toutes choses restant inchangées par ailleurs), on n'arrivera à conserver le même débit d'hydrogène qu'en augmentant le taux de polarisation de la cathode. Si on utilisait une électrode de plomb, on aurait été obligé d'accroître encore le taux de polarisation de la cathode. Il en résulte que des métaux différents présentent une activité catalytique différente vis-à-vis du processus de réduction des ions hydrogène. La valeur de la polarisation que l'on doit assurer pour qu'un processus d'électrode donné s'effectue à une vitesse déterminée porte le nom de *surtension* du processus considéré. On peut donc affirmer que la surtension du processus de libération de l'hydrogène dépend du matériau de la cathode.

*Tableau 23*

**Surtension nécessaire pour assurer le dégagement de l'hydrogène sur des électrodes en métaux différents**

| Métal de l'électrode | Electrolyte | Surtension pour l'hydrogène, V | Métal de l'électrode | Electrolyte | Surtension pour l'hydrogène, V |
|---|---|---|---|---|---|
| Fer | HCl | 0,5 | Zinc | $H_2SO_4$ | 1,0 |
| Cuivre | $H_2SO_4$ | 0,6 | Mercure | $H_2SO_4$ | 1,2 |
| Argent | HCl | 0,7 | Plomb | $H_2SO_4$ | 1,3 |

Dans le tableau 23 on indique pour des solutions 1 n les valeurs de la polarisation cathodique que l'on doit appliquer à une électrode pour assurer un dégagement d'hydrogène à une vitesse de 0,1 ml par minute par $cm^2$ de surface active de l'électrode.

La mise en évidence de la relation existant entre la valeur de la polarisation et la vitesse des processus aux électrodes constitue le principal moyen d'étude des processus électrochimiques. Les résultats des mesures obtenues sont en général présentés sous forme de *courbes de polarisation* qui reflètent la variation de la densité de courant dans l'électrode en fonction de la valeur de la polarisation. La forme de la courbe de polarisation d'un processus reflète toutes ses particularités. La méthode des courbes de polarisation est utilisée pour étudier la cinétique et le mécanisme des réactions d'oxydo-réduction, des éléments galvaniques, des phénomènes de corrosion et de passivation des métaux ainsi que des cas particuliers de l'électrolyse.

## CHAPITRE X

# LES SYSTÈMES DISPERSÉS ET LES COLLOÏDES

**105. L'état dispersé de la matière. Les systèmes dispersés.** Quelle que soit la substance, sucre ou chlorure de sodium, par exemple, on peut la produire sous forme de cristaux de toutes dimensions. Quelle que soit la taille des cristaux d'une substance donnée, leur structure interne est la même, qu'elle soit moléculaire ou ionique.

Lorsqu'on dissout dans l'eau des cristaux de sucre et de chlorure de sodium, on obtient respectivement une solution moléculaire ou une solution ionique. Ainsi une même substance peut se présenter dans des états de fractionnement fort différents: cristaux de taille macroscopique ($>$ 0,2 à 0,1 mm qui est le pouvoir de séparation de l'œil), microcristaux (de 0,2-0,1 mm à 400-300 nm *, discernables au microscope en lumière blanche) et enfin substance à l'état de molécules (ou d'ions).

Petit à petit on arrivait à l'idée qu'entre le monde des molécules et celui des particules visibles au microscope il doit exister un domaine de fractionnement où les substances manifestent de nouvelles propriétés caractéristiques de cette forme d'organisation de la substance.

Imaginons un cube d'une substance quelconque que nous tronçonnerons suivant des plans parallèles à l'une des faces du cube; nous tronçonnerons ensuite ces lames en tiges et celles-ci en petits cubes (fig. 88). Par suite de ces opérations de fractionnement (ou de dispersion) d'une substance on obtient des systèmes dispersés sous forme de pellicules, de fibres et de corpuscules. Si l'épaisseur des pellicules ou la section transversale des fibres ou des corpuscules sont inférieures au pouvoir séparateur du microscope optique, cet instru-

---

* Dans ce chapitre nous aurons affaire à des corpuscules de très petites dimensions. Dans le système SI on utilise les unités de longueur suivantes: 1 m (mètre) = $10^2$ cm (centimètre) = $10^3$ mm (millimètre) = $10^6$ µm (micromètre) = $10^9$ nm (nanomètre). On utilise aussi le micron et le millimicron (µ et mµ) avec 1 cm = 10 mm = $10^4$ µ = $10^7$ mµ.

Ainsi 1 nm = $10^{-9}$ m = $10^{-7}$ cm = 1 mµ; 1 µm = $10^{-6}$ m = $10^{-4}$ cm = 1 µ.

ment ne permet pas de les déceler. Les particules indécelables au microscope optique sont appelées particules *colloïdales* et l'état de dispersion d'une substance dont les particules ont un diamètre variant de 400-300 nm à 1 nm s'appelle l'*état colloïdal* d'une substance.

Les systèmes dispersés sont des systèmes hétérogènes constitués par une phase continue qui est le *milieu de dispersion* et par des particules de tailles et de formes variables se trouvant immergées dans ce milieu, qui constituent la *phase dispersée.*

Puisque la phase dispersée (discontinue) est constituée par de petites particules séparées les unes des autres, les systèmes dispersés, à la différence des systèmes hétérogènes à phases continues, sont

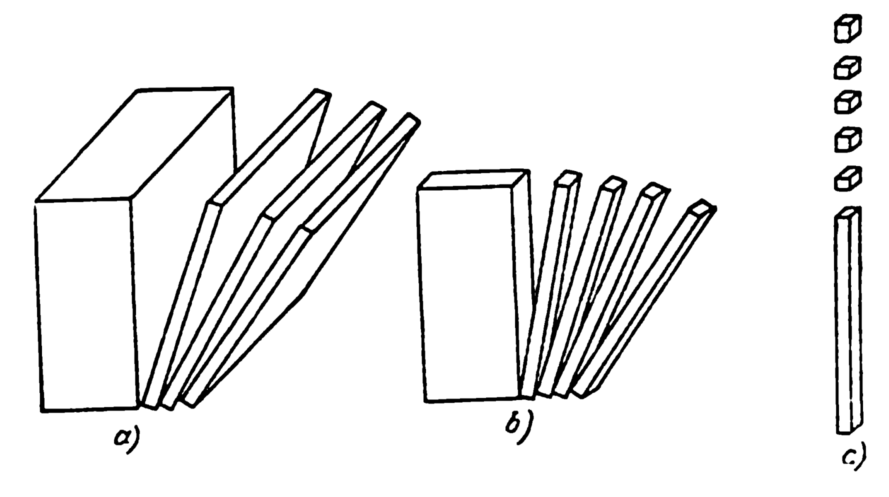



Fig. 88. Les modes de dispersion mono-, bi- et tridimensionnels d'une substance donnent lieu à l'apparition de systèmes dispersés: à pellicules (*a*), à fibres (*b*), à corpuscules (*c*).

appelés systèmes microhétérogènes, et les systèmes dispersés colloïdaux sont appelés systèmes ultramicrohétérogènes, pour souligner le fait que dans ces systèmes les interfaces situées entre les phases ne peuvent être décelées au microscope optique. L'état colloïdal correspond à l'état de la plus grande dispersion d'une substance que l'on puisse réaliser.

Lorsqu'une substance se trouve dans un milieu sous la forme de molécules ou d'ions, on dit que l'on se trouve en présence de solutions vraies, donc des phases homogènes.

La condition essentielle d'obtention des systèmes dispersés est que la substance à disperser et le milieu de dispersion soient mutuellement insolubles. On ne peut, par exemple, produire des solutions colloïdales de sucre ou de chlorure de sodium dans l'eau, mais on les réalise fort bien dans le benzène ou le kérosène, puisque le sucre et le chlorure de sodium y sont pratiquement insolubles.

On classe les systèmes dispersés d'après le degré de dispersion, l'état d'agrégation de la phase dispersée et du milieu de dispersion,

l'intensité des interactions mutuelles de ces phases et la formation éventuelle de systèmes dispersés structurés.

Pour caractériser quantitativement la dispersion (ou l'état de fractionnement) d'une substance, on utilise la notion de *degré de dispersion* ($D$) qui est la quantité inverse de la dimension ($a$) des particules dispersées

$$D=\frac{1}{a}$$

$a$ représente soit le diamètre de particules sphériques ou fibreuses, soit la longueur de l'arête de particules sous forme de cube, soit enfin l'épaisseur des lamelles.

Le degré de dispersion est numériquement égal au nombre de particules que l'on peut aligner en les plaçant côte à côte (ou empiler dans le cas de lamelles) sur une distance (une hauteur) de 1 cm.

*Tableau 24*

**Classification des systèmes de corpuscules dispersés d'après le degré de dispersion**

| Systèmes | Degré de fractionnement | Dimensions transversales des particules, cm | Degré de dispersion $D$, $cm^{-1}$ | Nombre d'atomes contenus dans une particule |
|---|---|---|---|---|
| Grossièrement dispersé | Macroscopique | $1$ à $10^{-2}$ | $1$ à $10^{2}$ | $> 10^{18}$ |
| | Microscopique | $10^{-2}$ à $10^{-5}$ | $10^{2}$ à $10^{5}$ | $> 10^{9}$ |
| De haute dispersité | Colloïdal | $10^{-5}$ à $10^{-7}$ | $10^{5}$ à $10^{7}$ | $10^{9}$ à $10^{3}$ |
| Moléculaire ou ionique | Moléculaire ou ionique | $10^{-7}$ à $10^{-8}$ | $> 10^{7}$ | $< 10^{3}$ |

On indique dans le tableau 24 les différentes gammes de dimensions des particules appartenant à des systèmes à désagrégation plus ou moins poussée.

Lorsque toutes les particules de la phase dispersée sont de même taille, on dit que le système est *monodispersé* (fig. 89,*a* et *b*). Les particules de tailles différentes forment des systèmes *polydispersés* (fig. 89,*c*).

A mesure que croît le degré de dispersion, le nombre d'atomes de la substance se trouvant dans la couche superficielle d'une particule, donc à la surface de séparation des phases, devient de plus en plus grand devant le nombre d'atomes constituant le volume de la particule. Le rapport entre la surface et le volume d'une particule définit la surface spécifique $S_{sp} = S/V$, ce qui donne pour des parti-

cules sphériques:

$$S_{sp} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

et pour des particules en forme de cubes

$$S_{sp} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

où $r$ est le rayon de la sphère; $d$ son diamètre; $l$ la longueur de l'arête du cube.

Ainsi la surface spécifique d'une substance dispersée jusqu'aux cubes d'arête égale à 1 micron est égale à $6\cdot10^{-4}$ cm$^{-1}$. Dans ce cas 1 cm$^3$ de substance initiale donne $10^{12}$ cubes de 1 micron, dont la

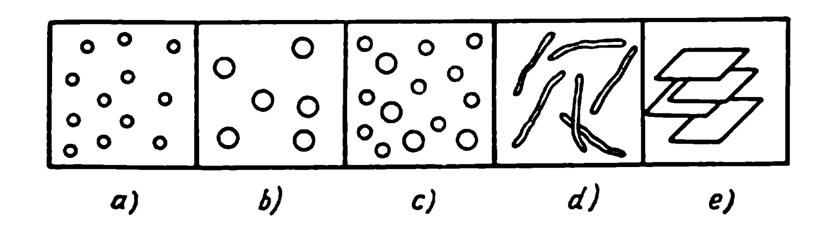



Fig. 89. Systèmes dispersés libres:
*a, b, c* — systèmes dispersés à corpuscules; *d* — systèmes à fibres; *e* — systèmes à pellicules. Les systèmes *a* et *b* sont des systèmes monodispersés. Le système *c* est un système polydispersé.

surface totale ($S = S_{sp}\cdot V$) est égale à $6\cdot10^4$ cm$^2$ (6 m$^2$). Si on poursuit la désagrégation de la substance jusqu'à l'obtention de cubes de taille colloïdale d'arête $l = 10^{-6}$ cm (10 nm), le nombre de ces cubes atteint $10^{18}$, leur surface totale $6\cdot10^6$ cm$^2$ (600 m$^2$) et leur surface spécifique $6\cdot10^6$ cm$^{-1}$.

Nous voyons donc qu'à mesure que le degré de dispersion d'une substance augmente, ce sont les propriétés liées aux phénomènes de surface qui prennent de plus en plus d'importance; ce sont donc les processus se manifestant aux interfaces qui prédominent sur tous les autres. Les propriétés particulières des systèmes dispersés sont déterminées par la grande surface spécifique de la phase dispersée et par ses interactions physico-chimiques aux interfaces avec le milieu de dispersion.

La multitude des systèmes dispersés tient à ce que les phases à partir desquelles ils se forment peuvent appartenir à l'un des trois états d'agrégation de la matière. En désignant les états d'agrégation par les lettres G pour l'état gazeux, L pour l'état liquide et S pour l'état solide, on indique d'abord dans l'écriture schématique l'état d'agrégation du milieu de dispersion, puis après un trait d'union celui de la phase dispersée.

Les systèmes dispersés dans un milieu dispersif gazeux sont appelés *aérosols*. Les *brouillards* sont des aérosols constitués par une phase dispersée liquide ($G_1$ — $L_2$), tandis que les *poussières* et les *fumées* sont des aérosols constitués par une phase dispersée solide ($G_1$ — $S_2$). Les poussières proviennent de la dispersion des substances et les fumées de la condensation de substances volatiles.

Les *écumes* sont des gaz dispersés dans un liquide ($L_1$ — $G_2$); dans une écume le liquide se réduit à des pellicules minces séparant entre elles les bulles de gaz. Les *émulsions* sont des systèmes dispersés réalisés par dispersion d'un liquide au sein d'un autre liquide immiscible avec le premier ($L_1$ — $L_2$). Les *suspensions* sont des systèmes faiblement dispersés de particules solides dans des liquides ($L_1$ — $T_2$); lorsque la dispersion du solide dans un liquide atteint son degré ultime, on dit que l'on a affaire à des *solutions colloïdales* ou à des *sols* *, ou à des lyosols pour bien marquer que le milieu de dispersion est un liquide. Lorsque le milieu de dispersion est l'eau, les sols sont appelés *hydrosols*, et si le milieu de dispersion est un liquide organique, on aura affaire à des *organosols*.

Dans un milieu de dispersion solide on peut disperser des gaz, des liquides et des solides. Au nombre des systèmes $S_1$ — $G_2$ (mousses solides) on rapporte les mousses plastiques, le béton cellulaire, la pierre ponce, les laitiers et les métaux à inclusions gazeuses. Les produits de boulangerie peuvent également être considérés comme mousses solides particulières. Dans les mousses solides le gaz est réparti dans des cellules closes dont les parois sont constituées par le milieu de dispersion. Un exemple d'un système $S_1$ — $L_2$ est fourni par les perles naturelles qui sont constituées par du carbonate de calcium dans lequel de l'eau est dispersée à l'état colloïdal.

Les systèmes du type $S_1$ — $S_2$ ont une grande importance pratique, puisque ce groupe comprend les principaux matériaux de construction (le béton par exemple), ainsi que les compositions métallocéramiques (les cermets, voir § 229) et les sitals (voir § 182).

Certains alliages, les verres colorés, les émaux, certaines pierres précieuses et pierres fines, les laves au sein desquelles des cristaux se sont formés lors du refroidissement, appartiennent également aux systèmes dispersés du type $S_1$ — $S_2$.

Les verres colorés s'obtiennent par dispersion dans un verre de silicate des métaux ou de leurs oxydes susceptibles de conférer une coloration aux verres. Par exemple le verre rubis renferme de 0,01 à 0,1 % d'or dispersé à l'état de particules de 4 à 30 μm de diamètre. Les émaux sont des verres de silicate avec inclusion de pigments ($SnO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$) qui leur confèrent coloration et opacité. Les pierres précieuses et les pierres fines ne sont souvent que des oxydes métalliques dispersés dans l'alumine ou dans le quartz (le rubis résulte de la dispersion de $Cr_2O_3$ dans $Al_2O_3$).

Les systèmes dispersés peuvent être classés en systèmes à éléments dispersés isolés (fig. 89) et en systèmes à éléments dispersés groupés (fig. 90,*a-c*), suivant que les particules de la phase dispersée

* Le terme *sol* est dérivé du mot latin *solutio* signifiant solution, il fut introduit à une époque où on n'avait pas encore établi la distinction entre les solutions colloïdales, qui sont des systèmes hétérogènes, et les solutions vraies.

sont isolées ou qu'il existe entre elles des interactions. Les systèmes à particules dispersées isolées comportent les aérosols, les lyosols, les suspensions et émulsions diluées, qui tous sont fluides. Dans ces systèmes les particules de la phase dispersée n'ont pas de contacts mutuels, participent au mouvement thermique désordonné et se déplacent sous l'action de la pesanteur. Les systèmes dont les particules dispersées sont en interactions mutuelles se présentent sous forme de corps solides; l'établissement de contacts entre les particules de la phase dispersée fait apparaître des structures en forme de carcasses ou de mailles, qui s'opposent à l'écoulement du système

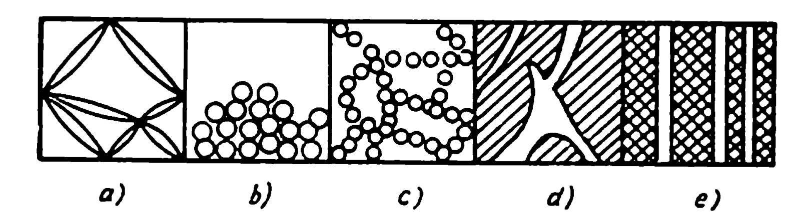



Fig. 90. Systèmes à éléments dispersés groupés (*a* — *c*) et systèmes dispersés capillaires (*d*, *e*):
gel (*a*), coagulant à structures dense (*b*) et lâche (*c*).

dispersé, et lui impose ainsi une configuration invariable. Les systèmes colloïdaux ainsi structurés sont appelés *gels*. La transition du sol au gel se produisant lorsque le sol devient instable porte le nom de *gélification*. La probabilité de contact entre les particules dispersées augmente lorsqu'elles se présentent sous forme de fibres ou de lamelles, ce qui favorise la formation de gels dans le cas où la concentration de la phase dispersée est petite. Au nombre des systèmes à particules dispersées structurées on trouve les émulsions et les suspensions concentrées (les pâtes), les poudres et les mousses. Un autre exemple est celui des sols qui se sont formés par contact et densification de particules dispersées de mineraux et de l'humus.

Une masse continue d'une substance peut être traversée par tout un système de pores et de capillaires; on dit alors que c'est un système dispersé capillaire (fig. 90, *d*, *e*). Le bois, les membranes et les diaphragmes, le cuir, le papier, le carton, les tissus sont des exemples de ces systèmes.

**106. Etat d'une substance à l'interface située entre deux phases.** Tous les corps liquides et solides sont délimités par une surface extérieure, le long de laquelle ces corps entrent en contact avec d'autres phases caractérisées par une composition ou une structure différentes, par exemple une phase de valeur, un autre corps liquide ou solide. L'interface entre les phases a une épaisseur de plusieurs diamètres atomiques ou moléculaires et la partie de la substance qui

la constitue présente des propriétés fort différentes des propriétés massiques de cette même substance. Dans la masse d'une substance pure, qu'elle soit gazeuse, liquide ou solide, chaque molécule est entourée de molécules identiques. Les molécules se trouvant dans la couche superficielle sont en interaction ou bien avec un nombre différent de molécules identiques (par exemple à l'interface située entre une substance liquide ou solide et sa vapeur) ou bien avec des molécules d'espèce chimique différente (à l'interface entre deux liquides immiscibles par exemple). Plus les forces intermoléculaires qui s'exercent dans chacune des phases contiguës sont différentes, plus grande est l'énergie potentielle de l'interface, que l'on appelle *énergie superficielle.*

Le travail qu'il faut dépenser pour créer à une température donnée et d'une manière réversible une aire unité d'une nouvelle surface de séparation entre deux phases avoisinantes est égal à la variation de l'énergie de Gibbs accompagnant le processus de création de cette interface (cf. § 67). Ce travail est appelé *énergie spécifique libre de surface* ($\sigma$). S'il s'agit de la frontière de deux phases condensées, on parle de la *tension interfaciale*, et de *tension superficielle* lorsqu'il s'agit de la surface d'un liquide en contact avec sa vapeur.

La tension interfaciale et la tension superficielle ont la dimension d'un travail (1 erg = 1 dyne·cm = $10^{-7}$ J ; 1 m$^2$ = $10^4$ cm$^2$) divisé par l'aire :

$$1\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 10^{-3}\ \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = 1\ \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$$

La valeur de $\sigma$ dépend de la nature des phases en contact, de la température et de la présence d'impuretés dans les phases considérées.

Pour la majorité des liquides purs se trouvant en contact avec de l'air saturé en leurs vapeurs (milieu faiblement polaire) la tension superficielle est comprise entre 1 et $5\cdot10^{-2}$ J/m$^2$ ; pour l'eau qui est un liquide fortement polaire, la tension superficielle à 20 °C est égale à $\sigma = 7{,}275\cdot10^{-2}$ J/m$^2$. A mesure que la température augmente, la valeur de $\sigma$ diminue (affaiblissement des interactions entre les molécules) et à la température critique où disparaît toute surface de séparation entre le liquide et la vapeur $\sigma = 0$.

Pour les sels fondus à 400-1000 °C $\sigma \approx 0{,}15$ J/cm$^2$. Pour le mercure à la température ambiante $\sigma \approx 0{,}48$ J/m$^2$. Pour d'autres métaux à l'état liquide $\sigma$ est égal ou supérieur à 1 J/m$^2$.

Tous les processus spontanés évoluent dans le sens de la diminution de l'énergie de Gibbs (cf. § 67). De même, les processus se manifestant aux interfaces évoluent spontanément dans le sens correspondant à une diminution de l'énergie superficielle libre, égale au produit de l'énergie spécifique $\sigma$ par l'aire $S$ de la surface. Dans tous les systèmes le produit $\sigma S$ tend vers la valeur minimale compatible avec le maintien d'un volume invariable. Par suite les systèmes dispersés sont thermodynamiquement instables de par leur nature.

Lorsque $\sigma$ est constant, on voit s'effectuer spontanément les processus tendant à diminuer la surface totale $S$, ce qui revient à diminuer le degré de dispersion par grossissement des particules. C'est pour cela que se produit le fusionnement des petites gouttelettes dans les brouillards, les nuages et les émulsions et l'agrégation de particules hautement dispersées en formations plus grosses. Ces différents processus tendent à détruire les systèmes dispersés, les brouillards et les nuages se résolvent en pluies, les émulsions se séparent, les solutions colloïdales coagulent, i.e. se séparent en donnant un précipité de la phase dispersée (le *coagulat*) (fig. 90, *b*, *c*) et le milieu de dispersion, ou bien si la phase dispersée est constituée de particules filiformes, la solution colloïdale se transforme en gel (fig. 90, *a*).

L'aptitude des systèmes divisés à conserver leur degré de dispersion est appelée *stabilité à l'agrégation*. La faible stabilité à l'agrégation de la forme colloïdale d'une substance la distingue des systèmes moléculaires ou des systèmes à dispersion grossière stables à l'agrégation. C'est la faible stabilité à l'agrégation qui détermine l'altération des systèmes colloïdaux avec le temps ainsi que sous l'action de substances anticoagulantes.

Dans le cas où dans un système dispersif l'aire de la surface ne peut être modifiée, le produit $\sigma S$ décroît spontanément par diminution de la valeur de $\sigma$ à l'interface. Cette diminution spontanée de $\sigma$ détermine les processus d'adsorption (cf. § 109), qui provoquent des variations des concentrations et de la composition des substances à la frontière de séparation des phases. Le caractère spontané des processus tendant à diminuer l'énergie superficielle libre détermine non seulement l'instabilité foncière des systèmes très fins, mais aussi un procédé de leur stabilisation basé sur la modification des interfaces (cf. § 113).

L'état finement divisé des substances est une forme qualitativement particulière de leur existence. Le domaine des sciences de la nature consacré à l'étude des lois décrivant le comportement physique et chimique des phénomènes superficiels et des systèmes hétérogènes finement dispersés, constitue une branche particulière de la chimie connue sous le nom de *chimie colloïdale*.

**107. Les colloïdes et les solutions colloïdales.** Les particules de dimensions colloïdales peuvent avoir des structures internes différentes, ce qui se répercute aussi bien sur les méthodes d'obtention des solutions colloïdales que sur les propriétés de ces solutions. Les particules primitives des solutions colloïdales peuvent avoir des structures de trois types différents.

Type I — les *suspensoïdes* (*colloïdes irréversibles* ou *colloïdes lyophobes*). C'est ainsi que l'on appelle les solutions colloïdales des métaux, de leurs oxydes, hydroxydes, sulfures et d'autres sels métalli-

ques. Les particules primitives de la phase dispersée des solutions colloïdales de ces substances présentent des structures internes ne se distinguant en rien de la structure de la même substance sous forme massive et se caractérisent par un réseau cristallin moléculaire ou ionique. Les suspensoïdes sont des systèmes finement dispersés hétérogènes typiques dont les propriétés se déterminent par une surface interfaciale extrêmement développée. Ils se distinguent des suspensions ordinaires par un degré de dispersion plus grand. On les appelle suspensoïdes parce que tout comme les suspensions ils ne peuvent subsister longtemps qu'en présence d'un stabilisateur de dispersion. On les qualifie d'irréversibles parce que les précipités qui subsistent après évaporation de ces solutions colloïdales ne peuvent redonner de sols en contact avec le milieu de dispersion. La qualification de lyophobes a été attribuée à ces solutions parce que l'on suppose que leurs propriétés particulières résultent de la faiblesse des interactions de la phase dispersée avec le milieu de dispersion. La concentration des sols lyophobes est petite, généralement inférieure à 0,1 %. La viscosité de ces sols ne diffère que fort peu de celle du milieu de dispersion.

Les sols lyophobes comme tout autre système dispersé, se trouvant à mi-chemin entre le monde moléculaire et le monde des objets macroscopiques, peuvent être obtenus par deux procédés différents: le procédé de désagrégation des corps macroscopiques et le procédé de condensation de substances dissoutes sous forme de molécules ou d'ions. Le concassage, le broyage, la porphyrisation ne permettent d'obtenir que des poudres assez grossières ($>60$ µm). Un broyage plus fin se laisse réaliser avec des équipements spéciaux appelés moulins colloïdaux ou à l'aide de la désagrégation par ultrasons.

Le procédé de condensation consiste à obtenir des composés insolubles par des réactions d'échange, d'hydrolyse, de réduction, d'oxydation. Lorsque l'on effectue ces réactions au sein de solutions fortement diluées, en présence d'un petit excédent de l'un des réactifs, on obtient à la place de précipités des solutions colloïdales. Au groupe des procédés de condensation appartient aussi le procédé de préparation des lyosols par substitution du solvant. Ainsi on peut obtenir une solution colloïdale de colophane en versant sa solution alcoolique dans de l'eau, où la colophane est insoluble.

Nous avons indiqué au § 106 qu'à un plus grand degré de dispersion correspond une plus grande énergie superficielle et par suite une tendance plus forte à la diminution spontanée du degré de dispersion. Aussi pour produire des suspensions, des émulsions, des solutions colloïdales stables, pouvant donc subsister sans altération pendant longtemps, il importe de réaliser non seulement le degré de dispersion convenable, mais encore trouver le moyen de le préserver. Aussi les systèmes dispersés stabilisés comportent au moins trois

constituants : le milieu de dispersion, la phase dispersée et le stabilisant du système dispersé.

La substance stabilisante peut être ionique, moléculaire ou macromoléculaire. La stabilisation des sols de colloïdes lyophobes à l'aide de substances ioniques est due à la présence de petites concentrations d'électrolytes créant des couches ioniques limites entre la phase dispersée et le milieu de dispersion (cf. § 112 et 113).

Les composés macromoléculaires (protéines, polypeptides, alcool polyvinylique, etc.) que l'on utilise pour stabiliser les systèmes dispersés sont appelés *colloïdes protecteurs*. Ces substances sont adsorbées sur les interfaces où elles forment des couches superficielles à structures en mailles ou gélatineuses, se comportant comme des barrières

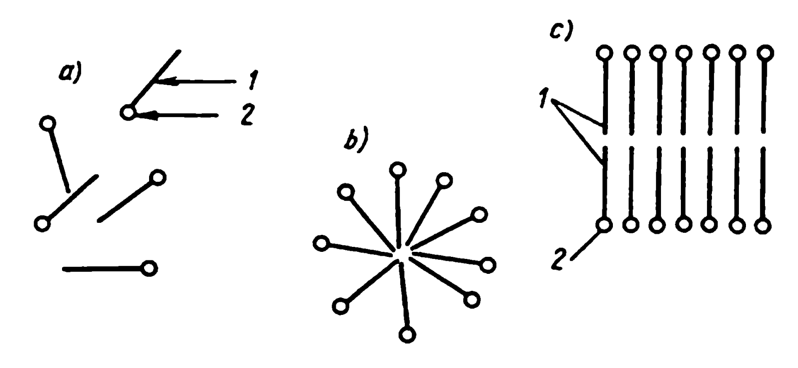



Fig. 91. Solutions de colloïdes micellaires : (*a*) — solution moléculaire, (*b*) — solution colloïdale à micelles sphériques, (*c*) — solution colloïdale à micelles lamellaires.

Molécule diphilique : *1* — radical hydrocarboné, *2* — groupement polaire (—COOH, —OH, $—NH_2$).

mécaniques s'opposant à la réunion des particules de la phase dispersée. Le mode de stabilisation mécanique par des couches superficielles structurées joue un rôle décisif dans la stabilisation des suspensions, des pâtes, des mousses et émulsions concentrées.

Type II — *colloïdes micellaires*. On les appelle aussi des semicolloïdes. Les particules colloïdales de ce type se forment par association de molécules diphiliques * de substances de faible masse moléculaire possédant une double affinité d'une part pour les solvants non polaires (par un radical d'hydrocarbure) et d'autre part pour l'eau (par un groupe polaire hydrophile) ; l'association de ces molécules se produit lorsque leur concentration est suffisamment importante et conduit à la formation d'agrégats moléculaires de forme sphérique ou lamellaire appelés *micelles* (fig. 91) :

Solution moléculaire vraie $\rightleftarrows$ Solution colloïdale micellaire (sol)

* Les molécules *diphiliques* sont constituées d'une part par des radicaux hydrocarbonés ayant une affinité marquée pour les solvants non polaires et d'autre part par un groupement hydrophile (polaire) apte à fixer l'eau.

Les micelles sont des agrégats de molécules disposées régulièrement dont la cohésion est assurée pour l'essentiel par les forces de dispersion.

La formation de micelles est une propriété caractéristique des solutions aqueuses des substances détergentes (tels les savons — sels alcalins d'acides gras supérieurs) et de certains colorants organiques à grosses molécules. Dans d'autres solvants, l'alcool éthylique par exemple, ces substances se dissolvent en donnant des solutions moléculaires.

Type III — *colloïdes moléculaires.* On les appelle aussi *colloïdes réversibles* ou *lyophiles.* A ce type appartiennent les substances macromoléculaires naturelles et artificielles, de masse moléculaire allant de dix milles à plusieurs millions *. Ces molécules géantes ont les dimensions des particules colloïdales, aussi les désigne-t-on sous le nom de *macromolécules.*

Les solutions diluées des composés macromoléculaires sont des solutions vraies, homogènes, qui à l'état de grande dilution obéissent aux lois générales des solutions diluées. On arrive aussi à préparer des solutions de composés macromoléculaires de concentrations élevées en masse dépassant les 10 pour cent. Or, vu la grande masse moléculaire de ces substances, leur concentration molaire reste faible. Ainsi une solution à 10 % d'une substance de masse moléculaire égale à 100 000 ne représente qu'une solution de concentration 0,0011 $M$.

Pour préparer une solution d'un colloïde moléculaire il suffit de mettre en contact une substance sèche avec un solvant approprié. Les macromolécules non polaires se dissolvent dans les hydrocarbures (par exemple les caoutchoucs se dissolvent dans le benzène), tandis que les macromolécules polaires se dissolvent dans des solvants polaires (par exemple, certaines protéines se dissolvent dans l'eau et les solutions aqueuses de sels). Les substances en question sont désignées sous le nom de colloïdes réversibles, parce qu'après évaporation de leurs solutions le résidu sec peut être remis en solution par addition d'une nouvelle dose de solvant. Le terme de colloïdes lyophiles tire son origine de l'hypothèse (qui s'est avérée plus tard erronée) selon laquelle ils se distinguent des colloïdes lyophobes par leurs fortes interactions avec le milieu dispersant.

La dissolution des colloïdes macromoléculaires comporte une étape dite de *gonflement* qui est une caractéristique qualitative de ces substances. Le gonflement résulte de ce que les molécules du solvant s'infiltrent entre les macromolécules du polymère solide. Les molécules du polymère, étant très volumineuses, diffusent lentement dans la solution, ce qui se manifeste par une augmentation du

* Sur les composés macromoléculaires naturels et synthétiques et les polymères voir le § 177.

volume du polymère. On dit que le gonflement est illimité si en fin de compte le polymère passe en solution ; il est dit limité si le gonflement ne conduit pas à la dissolution du polymère. En général on observe un gonflement limité dans le cas des polymères présentant une structure spéciale « tridimensionnelle » caractérisée par ce que tous les atomes y sont réunis par des liaisons de valence. Pour réduire le gonflement des polymères on effectue une opération de « suture » de leurs macromolécules; cette opération constitue une étape essentielle dans la fabrication de nombreux matériaux (tannage des cuirs, vulcanisation du caoutchouc).

Les solutions de composés macromoléculaires présentent une viscosité importante qui croît rapidement avec la concentration. Un accroissement de la concentration des solutions macromoléculaires, l'addition de substances diminuant la solubilité du polymère, et bien souvent une baisse de température, peuvent transformer une solution visqueuse mais fluide en un corps gélatineux conservant sa forme initiale. Les solutions de polymères dont les macromolécules sont filiformes se transforment en gels à de faibles concentrations de la solution. Ainsi la gélatine et l'agar-agar forment des masses gélatineuses dans des solutions à 0,2-1 %. Une fois desséchées, ces masses gélatineuses sont capables de gonfler à nouveau (ce qui les distingue des gels vrais).

La formation de masses gélatineuses est une étape importante dans la fabrication des fibres à partir des solutions de polymères. A mesure qu'augmente la concentration des solutions de composés macromoléculaires, leurs propriétés deviennent de plus en plus différentes de celles des solutions de composés de faible masse moléculaire. Cette variation des propriétés résulte des interactions mutuelles des macromolécules individuelles, conduisant à la formation de structures supermoléculaires dont la présence exerce une grande influence sur les propriétés des produits en polymères (fibres, matières plastiques).

Comme toutes les autres substances, les composés macromoléculaires peuvent être obtenus dans des conditions adéquates à l'état hautement dispersé, c'est-à-dire à l'état colloïdal. Ces dispersions des polymères dans des liquides qui ne les dissolvent point, ce qui est le cas de l'eau, sont dits *latex*. Les particules de la phase dispersée des latex se présentent sous une forme essentiellement sphérique, d'un diamètre compris entre 10 et 100 nm.

Le terme colloïde, dérivé du mot grec *kolla* signifiant colle, a été introduit en 1861 par le physico-chimiste écossais Thomas Graham qui utilisa pour la première fois la dialyse pour la séparation des substances (fig. 92). Cette méthode est fondée sur les différences d'aptitude à la diffusion des différents constituants d'une solution à travers des pellicules minces (membranes en cellophane, en parchemin, en nitrocellulose, acétylcellulose). Cette méthode est largement utilisée pour l'épuration des solutions colloïdales et des solutions de composés macromoléculaires. Graham désigna les substances ne passant pas à travers les membranes lors de la dialyse sous le nom de colloïdes et les substances qui les traversaient sous le nom de

cristalloïdes, car lorsqu'on évaporait les solutions de ces dernières substances, on recueillait des précipités cristallins.

Cette subdivision des substances en colloïdes et en cristalloïdes s'est avérée erronée. C'est ainsi qu'en 1906 P. P. Weimarn, travaillant à l'Ecole des Mines de St-Pétersbourg, a réussi à préparer plusieurs « cristalloïdes » typiques à l'état de colloïdes. Il démontra ainsi que toute substance peut être obtenue à l'état colloïdal dans des conditions adéquates.

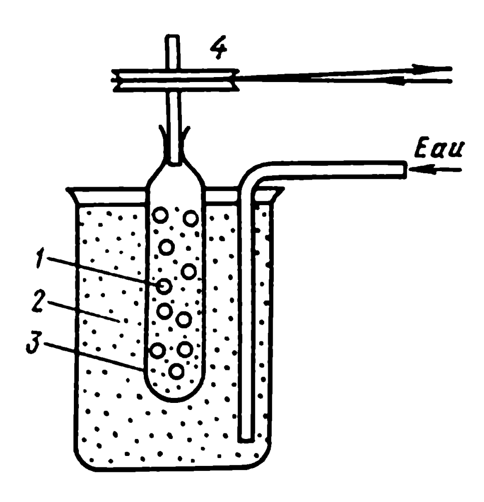


Fig. 92. Schéma d'une expérience de dialyse:
1 — solution intérieure à dialyser; 2 — liquide extérieur; 3 — membrane ne laissant passer que les substances de faible masse moléculaire; 4 — poulie.

Dans les années 30 et 40 du XX[e] siècle on a mis en évidence la constitution chimique des particules primaires des colloïdes réversibles (lyophiles): c'étaient des macromolécules. C'est alors que commence à se constituer une nouvelle branche de la chimique colloïdale — la chimie physique des composés macromoléculaires. Néanmoins on inclut dans la chimie colloïdale la chimie physique de l'état dispersé hétérogène des substances, la chimie physique des interfaces et des composés macromoléculaires. Différentes raisons ont contribué à un tel élargissement du cadre de la chimie colloïdale, notamment: propriétés moléculaires et cinétiques communes des colloïdes lyophiles et lyophobes, cas fréquents d'apparition de structures hétérogènes au sein de colloïdes moléculaires, existence de différentes combinaisons de composés macromoléculaires et de systèmes finement dispersés (résines, vernis, plastiques verre-résine, éponges, mousses plastiques, etc.).

**108. Analyse par dispersion. Propriétés optiques et cinétiques des systèmes dispersés.** L'analyse par dispersion consiste à déterminer les dimensions et la surface spécifique des particules de la phase dispersée; s'il s'agit de systèmes polydispersés, il importe de déterminer également la répartition de la substance dispersée suivant les dimensions des particules.

Le procédé le plus simple pour effectuer cette sorte d'étude est celui du tamisage, qui consiste à faire passer le matériau étudié à travers une série de tamis à mailles calibrées. En déterminant les masses des diverses fractions ayant passé à travers des tamis de plus en plus fins, on obtient la répartition correspondante suivant les dimensions. Le procédé de tamisage permet de classer les poudres d'une dimension transversale allant jusqu'à 60 µm. L'étude des systèmes de particules plus fines s'effectue en mettant à profit leurs propriétés optiques et cinétiques.

Le mode d'interaction de la lumière avec la matière dépend du rapport de la longueur d'onde de la lumière aux dimensions des parti-

cules sur lesquelles tombe la lumière. Si les dimensions de l'objet sont plus grandes que la longueur d'onde de la lumière incidente, son interaction avec la lumière se conforme aux lois de l'optique géométrique (réflexion, réfraction). Mais si les dimensions des particules sont inférieures à une demi-longueur d'onde de la lumière incidente, la lumière est diffusée par diffraction. La région visible du spectre de la lumière s'étend de 760 à 400 nm. Aussi la lumière visible est diffusée par les systèmes colloïdaux et moléculaires, dont les solutions sont transparentes. La diffusion de la lumière est particulièrement intense dans les solutions colloïdales; pour ces systèmes

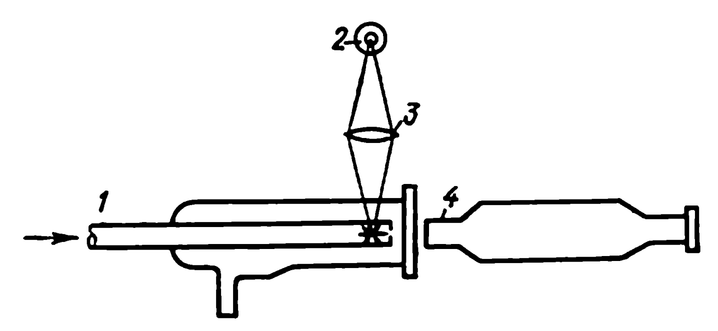



Fig. 93. Schéma de l'ultramicroscope de B. V. Dériaguine et G. Y. Vlassenko: 1 — cuvette; 2 — source lumineuse; 3 — lentille; 4 — tube du microscope.

la diffusion de la lumière est une caractéristique qualitative essentielle. Lorsque dans une solution le trajet d'un rayon lumineux provenant d'une source lumineuse peut être décelé en l'examinant le long d'une direction perpendiculaire à ce rayon lumineux, on peut affirmer que l'on a affaire à une solution colloïdale. C'est sur ce principe qu'est fondé le fonctionnement de l'ultramicroscope qui se distingue du microscope ordinaire par ce que la direction d'observation y est perpendiculaire à la direction de la lumière traversant l'objet étudié. Le schéma de l'ultramicroscope conçu par Dériaguine et Vlassenko est représenté sur la figure 93. Cet appareil permet de mesurer en régime d'écoulement continu la concentration des particules dispersées dans les aérosols et les solutions colloïdales.

La mise en œuvre du microscope électronique réalisé à la fin des années 30 de notre siècle a permis de déceler sur un écran fluorescent la forme des particules colloïdales, des virus, des macromolécules, dont celles des protéines. La longueur d'onde des électrons pour une différence de potentiel d'accélération suffisamment grande est de l'ordre de $10^{-10}$ m; comme elle est inférieure aux dimensions des particules colloïdales, leur interaction avec le flux électronique s'effectue conformément aux lois de l'optique géométrique *.

La figure 94 illustre les limites d'application des procédés optiques d'étude des systèmes dispersés. Les particules colloïdales passent

* Le grossissement maximal du microscope électronique est égal à 600 000, et celui du microscope optique à 1500.

au travers des filtres de papier, mais sont retenues par les *ultrafiltres* (filtres à membranes) qui sont constitués par des gels de polymères en forme de pellicules. Connaissant le rayon des pores de l'ultrafiltre, on peut évaluer les dimensions des particules colloïdales.

On entend par propriétés *moléculaires cinétiques* les propriétés qui sont liées aux mouvements thermiques désordonnés des particules appartenant à un système dispersif. Les différences dans le

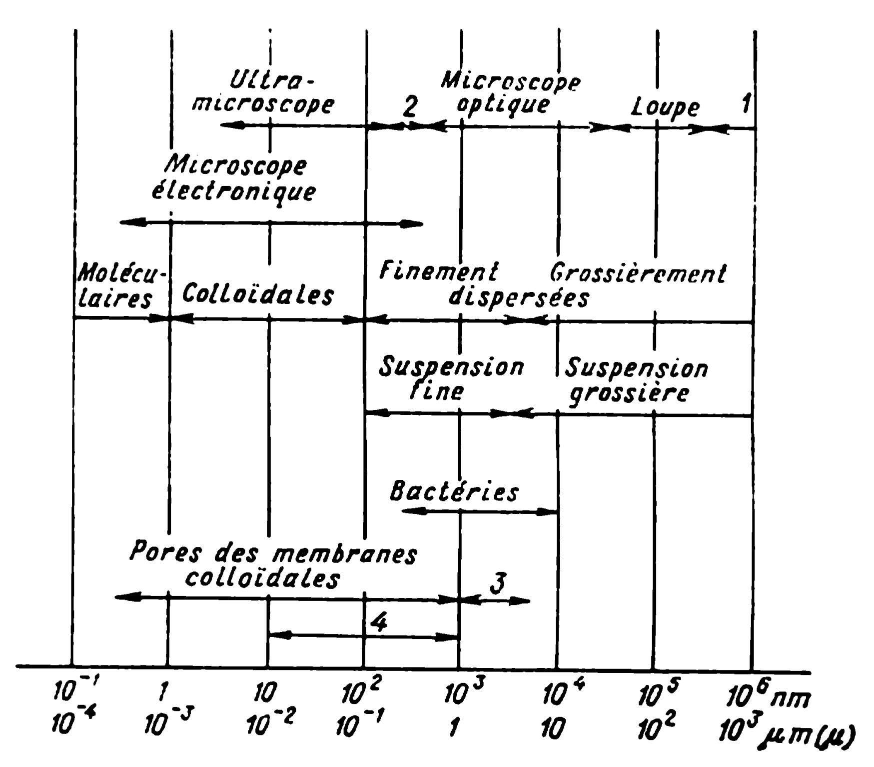



Fig. 94. Echelle des dimensions des particules des systèmes dispersés et limites d'application des procédés optiques de détermination du degré de dispersion: *1* — à l'œil nu; *2* — microscope à rayons ultraviolets. A titre de comparaison on a indiqué la dimension des pores d'un filtre en papier (*3*) et d'un ultrafiltre (*4*).

comportement cinétique des systèmes dispersés moléculaires, colloïdaux et microscopiques, sont déterminées par les dimensions des particules de ces systèmes et les caractérisent quantitativement.

Les propriétés moléculaires cinétiques des systèmes dispersés sont les suivantes: le mouvement brownien, la diffusion et la sédimentation.

Le *mouvement brownien* est un mouvement désordonné des particules dispersées colloïdales et microscopiques, rappelant celui d'un essaim de moustiques s'agitant dans un faisceau de lumière. Ce phénomène fut découvert par le botaniste écossais R. Brown, qui en 1827 observa un mouvement d'agitation ininterrompu du pollen des plantes en suspension dans de l'eau.

A. Einstein, en 1905, et indépendamment de lui M. Smoluchowski, en 1906, développèrent la théorie moléculaire statistique du mouvement brownien; selon cette théorie le mouvement brownien des particules dispersées que l'on observe au microscope reflète le mouvement thermique désordonné et invisible des molécules du milieu de dispersion. Le mouvement brownien est d'autant plus intense que les chocs simultanés auxquels est soumise la particule de la part des molécules du milieu se compensent moins. L'intensité de ce mouvement augmente avec la température, avec la diminution des dimensions des particules et de la viscosité du milieu. Lorsque les dimensions des particules sont supérieures à 1-3 μm, le mouvement brownien ne se manifeste plus. Au début du XX^e^ siècle Jean Perrin, à la suite d'une étude du mouvement brownien des particules sphériques, calcula par l'équation d'Einstein-Smoluchowski le nombre d'Avogadro qui se trouva en bon accord avec ses valeurs fournies par d'autres méthodes. Ce résultat confirma la validité de la théorie statistique du mouvement brownien et la réalité de l'existence, dans le milieu de dispersion, de molécules en perpétuel mouvement d'agitation thermique, parfaitement désordonné. Actuellement on utilise l'observation du mouvement brownien pour la détermination des dimensions des particules dispersées.

A température constante et dans un milieu de viscosité constante la vitesse de *diffusion* des particules dispersées dépend de leurs dimensions et de leurs formes. Une diffusion lente permet de distinguer un système colloïdal d'avec les solutions vraies de substances de faible masse moléculaire.

On appelle *sédimentation* la chute libre de particules dans un milieu visqueux sous l'action de la gravitation. La vitesse de sédimentation est directement proportionnelle à l'accélération du champ de gravitation terrestre ($g$), à la différence des densités de la substance des particules et du milieu, au carré du rayon des particules sphériques qui se déposent et inversement proportionnelle à la viscosité du milieu (loi de Stokes, 1880).

La sédimentation ne concerne que des particules assez grosses. Aussi par exemple la vitesse de sédimentation dans l'eau des particules de quartz de 5 μm est égale à 3 cm par heure. La sédimentation de particules de 1 μ et au-dessous est contrecarrée par le mouvement brownien. Par suite les solutions vraies et les solutions colloïdales, y compris les solutions de composés macromoléculaires, sont stables à la sédimentation, tandis que les suspensions y sont sujettes.

Si on laisse sédimenter une suspension sous l'action de la force de gravitation et qu'à intervalles de temps réguliers on détermine la masse des particules qui s'accumulent dans une coupelle immergée à une certaine profondeur dans la suspension, on peut déterminer la répartition des particules suivant leurs dimensions. Ce procédé d'analyse par dispersion des suspensions est connu sous le nom d'*analyse par sédimentation*. Elle est largement utilisée pour l'étude des

systèmes dispersés de particules de dimensions comprises entre 100 et 1 μm; on l'utilise notamment pour l'étude des terres.

La mise en œuvre des ultracentrifugeuses, où on réalise des accélérations un million de fois plus grandes que celle de la gravitation terrestre, a permis d'étudier la sédimentation des protéines et d'autres composés macromoléculaires ainsi que des virus.

Au cours de ces dernières années on utilise pour la séparation des hauts polymères et pour la détermination de leurs masses moléculaires le procédé de chromatographie par filtration sur gel, élaboré par Porath et Flodin (Suède). Ce procédé consiste à filtrer la solution étudiée à travers les colonnes remplies d'un polymère tridimensionnel (« Sephadex ») capable de gonfler. Les grains de sephadex gonflés par le solvant constituent un système rigide définissant des pores à travers lesquels ne peuvent diffuser librement que des molécules (ou des ions) de dimensions appropriées. Les molécules plus grosses ne peuvent diffuser dans le gel, filtrant sans aucun retard avec le solvant (fig. 95). La possibilité de fabriquer de gels sephadex ayant des pores de dimensions différentes permet de séparer les substances de faibles et de grandes masses moléculaires, de séparer les macromolécules et d'étudier la formation d'associations dans les solutions macromoléculaires.

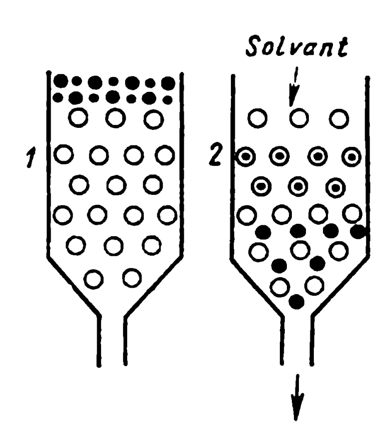



Fig. 95. Schéma de la chromatographie sur gel:

*1* — dans la partie supérieure d'une colonne chromatographique contenant un gel (cercles clairs) on introduit la solution à analyser; *2* — état de la colonne après injection par un solvant.

**109. La sorption et les processus de sorption. Adsorption moléculaire.** On désigne par sorption tout processus d'absorption d'une substance par une autre (appelée *sorbant*) quel qu'en soit le mécanisme. Suivant le mécanisme de la sorption on distingue l'adsorption, l'absorption, la chimisorption et la condensation capillaire.

On désigne par *adsorption* la variation de la concentration d'une substance sur la surface de séparation des phases. L'adsorption se produit sur n'importe quelles interfaces et n'importe quelle substance est susceptible d'adsorption. L'équilibre d'adsorption caractérisant la distribution d'une substance entre la couche superficielle et les phases adjacentes est un équilibre dynamique qui s'établit rapidement. L'adsorption diminue lorsque la température augmente.

Dans de nombreux cas la sorption d'une substance par une autre n'est pas limitée par la couche superficielle, mais concerne toute la masse du sorbant. On dit alors que l'on a affaire à une *absorption.* Un exemple d'absorption est la dissolution des gaz dans les liquides. Lorsque la sorption d'une substance par une autre s'accompagne de réactions chimiques, on dit que l'on a affaire à une *chimisorption.* Tel est le cas de l'absorption de l'ammoniac ou du gaz chlorhydrique par l'eau, celui de l'absorption de l'humidité et de l'oxygène par les

métaux conduisant à la formation d'oxydes et d'hydroxydes ou encore l'absorption du gaz carbonique par l'oxyde de calcium. La *condensation capillaire* consiste en un processus de liquéfaction des vapeurs dans les sorbants microporeux. Elle résulte de ce que la tension de vapeur au-dessus d'un ménisque concave d'un liquide mouillant se trouvant dans un capillaire étroit est plus petite que la tension de vapeur saturée au-dessus de la surface plane du liquide à la même température.

Aussi les processus de sorption diffèrent suivant leurs mécanismes. Cependant n'importe quel processus de sorption commence par une adsorption sur la surface de séparation des phases en contact, qui peuvent être liquides, gazeuses ou solides.

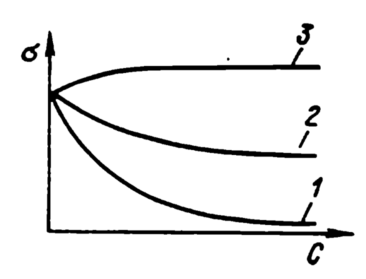



Fig. 96. Isothermes de la tension superficielle des solutions (σ — tension superficielle; *C*—concentration de la solution): 1 — solution de substances fortement tensio-actives; 2 — solution de substances faiblement tensio-actives; 3 — solution d'une substance tensio-inactive.

Nous avons indiqué au § 106 que les processus qui se produisent spontanément sur les surfaces de séparation des phases évoluent dans le sens d'une diminution de l'énergie superficielle libre. Il en résulte qu'une adsorption positive correspondant à une augmentation de la concentration de la substance dans la couche superficielle n'est possible que si elle s'accompagne d'une diminution de la tension superficielle.

Examinons la corrélation qui existe entre la tension superficielle d'une solution et l'adsorption se manifestant à la surface de séparation liquide-gaz. La tension superficielle d'une solution dépend de la nature du solvant, de la nature et de la concentration du soluté et de la température. La variation, à température constante, de la tension superficielle des solutions en fonction de la concentration du soluté est appelée *isotherme de la tension superficielle*. La dissolution d'une substance peut provoquer une diminution de la tension superficielle du solvant (la substance est dite *tensio-active*), un accroissement de la tension superficielle (substance *tensio-inactive*) ou bien n'influe pas sur la tension superficielle du solvant (fig. 96). Dans les solutions aqueuses les composés organiques polaires (alcools, acides, amines, phénols) sont tensio-actifs. La plupart des électrolytes forts sont tensio-inactifs.

Les substances tensio-actives peuvent être classées dans deux grands sous-groupes: 1) celles qui forment des solutions aqueuses véritables, 2) celles qui forment des colloïdes micellaires. Les substances du premier sous-groupe sont celles dont les molécules sont diphiliques à radicaux hydrocarbonés courts, tandis que les substances du deuxième sous-groupe ayant des molécules diphiliques à radicaux hydrocarbonés longs sont peu solubles dans l'eau.

La différence entre la concentration du soluté dans une couche superficielle et sa concentration dans une couche similaire, mais située dans la masse de la solution, est appelée concentration superficielle excédentaire de cette substance, que l'on désigne par la lettre gamma ($\Gamma$). Puisque les substances tensio-actives se caractérisent par une adsorption positive dans les couches superficielles, il en découle que $\Gamma > 0$, étant donné que cette adsorption entraîne une diminution de la tension superficielle. Par contre une substance tensio-inactive

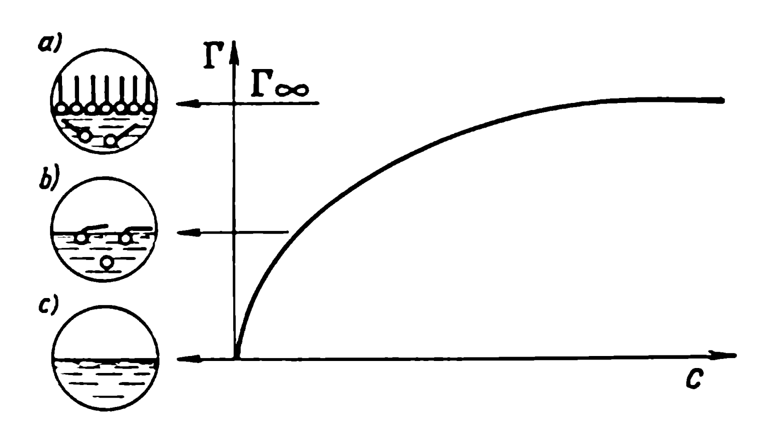



**Fig. 97. Isotherme de la concentration superficielle excédentaire ($\Gamma$) dans les solutions d'une substance tensio-active.**

**Structure de la couche superficielle: *c* — solvant pur; *b* — couche monomoléculaire non saturée de la substance tensio-active; *a* — couche monomoléculaire saturée de la substance tensio-active.**

présente une adsorption négative, ce qui signifie que sa concentration dans la couche superficielle est plus petite que sa concentration dans la masse de la solution, et par suite $\Gamma < 0$. La tension superficielle s'accroît alors, bien que faiblement, parce que dans les solutions d'électrolytes forts les molécules d'eau se trouvant à la surface sont attirées dans la masse de la solution plus fortement que dans le cas de l'eau pure.

La figure 97 représente à titre d'exemple une isotherme d'adsorption d'une substance tensio-active. On voit qu'à mesure que l'on fait croître la concentration de la solution, l'accumulation superficielle $\Gamma$ tend vers sa valeur limite $\Gamma_\infty$, qui correspond au cas où la couche superficielle est entièrement occupée par les molécules de la substance tensio-active, qui ont déplacé les molécules du solvant. Dans une telle couche superficielle saturée monomoléculaire, les molécules de la substance tensio-active sont orientées de telle sorte que leurs groupes polaires pointent vers la phase polaire (l'eau, par exemple), les radicaux hydrocarbonés étant dirigés vers la phase non polaire (par exemple l'air); les molécules ainsi orientées forment une sorte de palissade.

Si on considère la surface de séparation de deux liquides immiscibles, la variation de la tension superficielle et l'adsorption d'un troisième constituant s'effectuent d'une façon analogue.

L'adsorption des gaz et des vapeurs sur les surfaces des corps solides a également lieu par suite d'une diminution de l'énergie superficielle libre. Comme la mesure de la tension superficielle d'un corps solide est difficile à effectuer, on étudie l'adsorption en mesurant directement la quantité de l'adsorbant. Comme celle-ci est proportionnelle à la surface d'adsorption, pour réaliser les processus d'adsorption il importe d'élaborer des adsorbants poreux présentant une grande surface interne ; on caractérise ces adsorbants poreux par leur surface spécifique qui est l'aire active d'un g de sorbant. Les sorbants poreux les plus courants sont le charbon activé et le gel de silice. Le grand pouvoir absorbant du charbon avait été noté dès le XVIII$^e$ siècle, cependant ce n'est qu'en 1915 que le chimiste russe N. D. Zelinsky a mis au point un procédé de fabrication des *charbons actifs*, se comportant comme un adsorbant universel vis-à-vis des gaz de combat ; en collaboration avec E. L. Koumant, il élabora un masque à gaz à charbon actif. Un des premiers procédés utilisés pour activer le charbon de bois consistait à le traiter avec de la vapeur d'eau surchauffée pour en éliminer les substances résineuses qui se forment lors de la distillation sèche du bois et qui remplissent les pores du charbon ordinaire. Les procédés modernes d'obtention et d'étude des charbons actifs fabriqués en U.R.S.S. ont été mis au point par M. M. Doubinine. La surface spécifique des charbons actifs monte jusqu'à 1000 m$^2$ par gramme de sorbant. Le charbon actif est un adsorbant hydrophobe qui adsorbe fort peu la vapeur d'eau et fort bien les hydrocarbures.

Pour assurer la sorption de la vapeur d'eau on utilise un adsorbant hydrophile — le *gel de silice* qui est un aérogel d'acide silicique déshydraté. L'industrie produit différents types de gels de silice se distinguant par les dimensions et la répartition des pores.

A la différence des surfaces liquides, la surface des corps solides ne présente pas en tous ses points le même pouvoir adsorbant. Pour de faibles concentrations gazeuses l'adsorption s'effectue de façon monomoléculaire autour de « centres actifs » de la surface exposée ; ces centres actifs sont constitués par des atomes ou des groupes d'atomes superficiels, dont le champ de force est peu saturé. Lorsque les gaz adsorbés se trouvent à une température inférieure à leurs températures critiques, l'adsorption monomoléculaire devient polymoléculaire à mesure que la pression du gaz augmente.

Une élévation de la température ou une réduction de la pression s'accompagnent de la désorption des gaz et des vapeurs. Aussi les méthodes de sorption et de désorption sont-elles largement utilisées dans l'industrie pour l'extraction de différentes substances de l'atmosphère ambiante et pour la séparation des gaz et des vapeurs.

Lorsqu'on procède à l'adsorption des substances dissoutes dans une solution sur un adsorbant solide, les solvants sont également adsorbés. Aussi l'adsorption dans les solutions présente un caractère concurrentiel entre l'adsorption des substances dissoutes et celle du solvant. L'adsorption concerne aussi bien les substances dissoutes qui sont des électrolytes que celles qui ne le sont pas. Aussi distingue-t-on pour les solutions l'adsorption ionique et l'adsorption moléculaire.

Afin de diminuer l'adsorption du solvant dans le cas d'une sorption moléculaire dans les solutions aqueuses on utilise en général un adsorbant hydrophobe tel que le charbon activé; dans le cas de solvants non polaires (hydrocarbures) on utilise un adsorbant hydrophile — le gel de silice. L'adsorption se produit sur les centres actifs de l'adsorbant, de manière fortement sélective et monomoléculaire. Les isothermes de l'adsorption moléculaire dans les solutions, ainsi que celles des gaz et des vapeurs, se présentent sous forme d'une courbe représentée sur la figure 97. La désorption réalisée à l'aide de liquides s'appelle *élution*, et les liquides ou les solutions qui servent à l'élution sont appelés des *éluants*.

La sorption peut s'effectuer dans des conditions statiques ou dynamiques. La sorption est dite *statique* lorsque la substance adsorbée (l'adsorbat) se trouvant en phase gazeuse ou en phase liquide est en contact avec un adsorbant immobile ou en état de brassage avec lui. L'activité statique de l'adsorbant est caractérisée par la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant dans des conditions bien déterminées.

Lorsque la substance qui doit être adsorbée se trouve dans une phase gazeuse ou liquide mobile, qui filtre à travers une couche d'adsorbant, on dit que la sorption est *dynamique*. L'activité dynamique de l'adsorbant est caractérisée par le temps qui s'écoule entre l'instant où on introduit la substance à adsorber dans la couche d'adsorbant et l'instant où elle apparaît au-delà de la couche d'adsorbant (N. Chilov, 1917). Dans l'industrie les processus de sorption-désorption sont généralement réalisés en régime dynamique afin de rendre continus les processus technologiques.

**110. Adsorption par échange d'ions.** Dans le cas des solutions d'électrolytes, l'adsorption concerne de préférence soit les anions, soit les cations, qui sont remplacés par une quantité équivalente d'ions de même signe provenant de l'adsorbant. Cet échange n'affecte pas la neutralité électrique de la solution. Puisque l'adsorption des électrolytes s'effectue par échange équivalent d'ions de même signe, on la désigne sous le nom d'adsorption par échange d'ions. Ce processus d'adsorption a été décelé d'abord dans l'étude des sols. En 1918, C. C. Hedroytz a établi l'équivalence des échanges ioniques dans les électrolytes des sols et a élaboré la théorie du complexe absorbant des sols (c'est la couche organominérale, hautement dispersée des sols) grâce auquel les sols retiennent les sels solubles nécessaires à la croissance des plantes sous une forme assimilable.

Les matériaux organiques et minéraux susceptibles de participer aux échanges d'ions ont reçu le nom d'ionites. S'il s'agit d'un échange de cations, on les appelle *cationites*, et s'il s'agit d'échange d'anions, les matériaux sont des *anionites*. L'industrie chimique produit toute une gamme de matériaux synthétiques échangeurs d'ions, sous forme de granulés, de fibres et de membranes.

Les ionites organiques et minéraux sont insolubles dans l'eau. Ils se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel dans lequel sont logés des groupes d'atomes portant une charge fixe et que l'on appelle ions déterminant le potentiel (ions « de potentiel »). Les ions de charge opposée, dits anti-ions, sont liés aux ions de potentiel par des forces électrostatiques et peuvent donc être échangés contre d'autres ions. Aussi la « carcasse » du verre est constituée par un réseau spatial d'ions siliciques; dans les cavités de ce réseau sont répartis les cations des métaux alcalins ou alcalino-terreux, qui sont retenus par les forces électrostatiques et qui peuvent être échangés contre d'autres cations, notamment des ions hydrogène.

Dans les ionites organiques la carcasse spatiale est constituée par un réseau d'atomes de carbone auxquels sont liés par des forces covalentes des groupes sulfonique, carboxylique et triméthylammonium:

$$-S(=O)_2-O^- \qquad -C(=O)-O^- \qquad -N^+(CH_3)_3$$

La figure 98 illustre les processus d'échange des cations sur un échangeur cationique de type $H^+$ et des anions sur un échangeur anionique de type $OH^-$.

L'échange ionique est un processus réversible. Désignons par $R^{x-}$ le cationite considéré comme un électrolyte polyvalent de valence $x$. Après introduction d'un cationite de type $H^+$ dans une solution d'un électrolyte tel que NaCl, il s'y établit l'équilibre suivant:

$$\underset{\text{cationite}}{R^{x-}xH^+} + \underset{\text{solution}}{xNaCl} \rightleftharpoons \underset{\text{cationite}}{R^{x-}(x-y)H^+yNa^+} +$$

$$+ \underset{\text{solution}}{(x-y)NaCl + yHCl} \rightleftharpoons \underset{\text{cationite}}{R^{x-}xNa^+} + \underset{\text{solution}}{xHCl}$$

On appelle *capacité d'absorption* ou capacité d'échange * la quantité maximale d'ions pouvant être fixés par échange par 1 g d'échangeur ionique. La capacité d'échange peut atteindre 6 à 10 méq/g. L'équilibre par échange d'ions dépend de la nature de

* Pour les sols on rapporte la capacité d'absorption à 100 g de sol et on l'appelle alors capacité d'absorption par échange.

l'échangeur ionique, de l'hydratation des ions intervenant dans l'échange, de leur concentration dans l'ionite et dans la solution. Les échanges d'ions de valences différentes dépendent également de leurs charges.

Les échangeurs ioniques sont largement utilisés pour diminuer la dureté des eaux et pour leur dessalage (cf. § 212), ainsi que pour la séparation et l'isolement de différents ions minéraux et organiques. Les échangeurs ioniques sont utilisés dans l'industrie du cuir, d'hydrolyse, pharmaceutique pour la régénération des solutions, ainsi que pour éliminer les sels des sirops, du lait

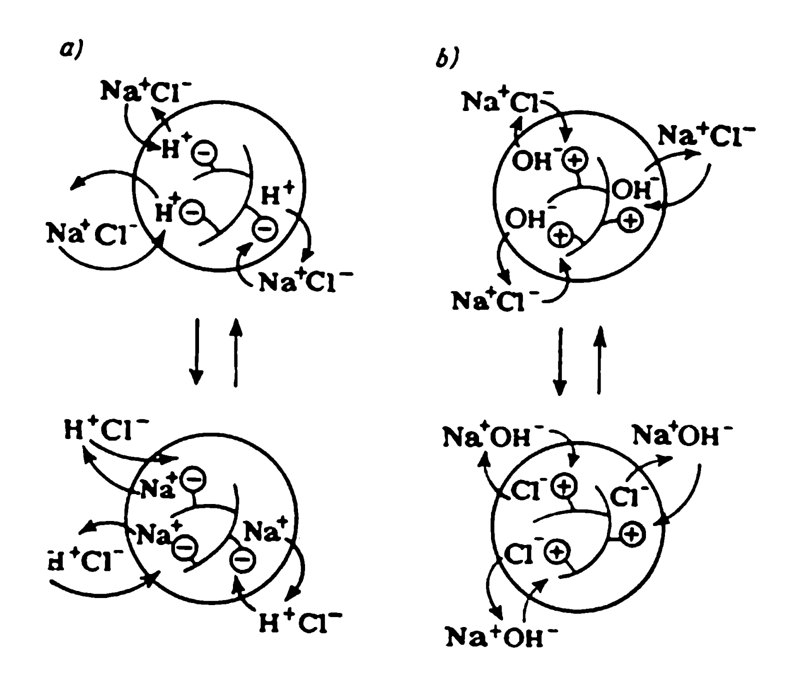



Fig. 98. Schéma de l'échange ionique dans les grains de cationite (*a*) et d'anionite (*b*).

Ions de potentiel — groupements ionogènes, chimiquement liés à la carcasse de l'ionite: ⊖ ou ⊕. Le cationite est de la forme $H^+$, l'anionite est de la forme $OH^-$; $H^+$ et $OH^-$ sont les ions qui dans une solution de NaCl sont échangés respectivement contre les ions $Na^+$ et $Cl^-$.

et du vin. La mise en œuvre des ionites permet de capter les ions des éléments de valeur se trouvant dans des solutions naturelles et les eaux usées. La production industrielle de nombreux produits des microorganismes (antibiotiques, acides aminés) a été inaugurée ou rendue plus rentable par la mise en œuvre des ionites. L'utilisation des échangeurs ioniques a permis de perfectionner différents procédés d'analyse qualitative et quantitative des substances minérales et organiques.

Certaines marques de verres possèdent des propriétés d'échangeurs ioniques. Leur structure est constituée par une carcasse siliceuse et des cations qui y sont liés par des forces électrostatiques; ces cations peuvent être échangés contre des ions hydrogène d'une solution. Ces verres sont utilisés pour fabriquer des *électrodes de verre* jouissant des propriétés de l'électrode à hydrogène (cf. § 99). Les électrodes

de verre sont utilisées pour la mesure du pH des solutions chaque fois que la mise en œuvre d'une électrode à hydrogène est impossible ou se heurte à des difficultés (en présence d'oxydants énergiques, par exemple). Il existe actuellement des verres dont le potentiel d'électrode dépend de la concentration des ions métalliques, des ions sodium, par exemple.

**111. La chromatographie.** Partant de l'idée que l'adsorption en régime dynamique pourrait améliorer la séparation des mélanges complexes, M. S. Tswett, en 1903, élabora une nouvelle méthode d'analyse des mélanges, qu'il dénomma *méthode chromatographique*.

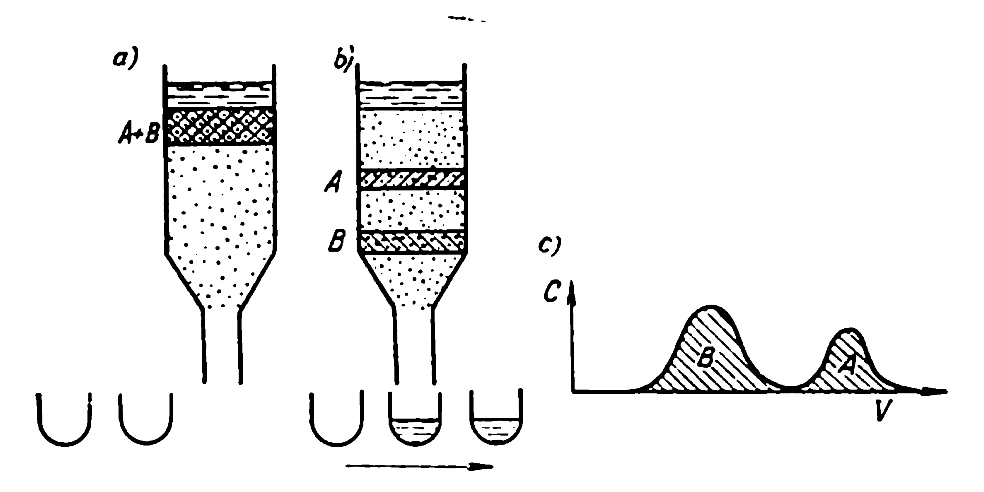



Fig. 99. Chromatographie par élution:
*a* — chromatogramme primaire; *b* — chromatogramme développé; *c* — courbe des concentrations après développement.

Le principe de la méthode est le suivant. On introduit une solution du mélange étudié dans une colonne chromatographique constituée par un tube de verre rempli de l'adsorbant qui a été d'abord lavé, puis imbibé d'un solvant. Les constituants du mélange sont adsorbés dans la partie supérieure de la colonne; ils s'y séparent partiellement ou pas du tout et on obtient le chromatogramme primaire (fig. 99, *a*). On effectue ensuite l'opération dite de *développement*; pour cela on introduit dans la colonne le solvant pur (éluant) qui provoque la désorption des substances précédemment adsorbées, qui sont entraînées par le flux du solvant plus avant dans la colonne. Pendant le déplacement de l'éluant le long de la colonne, il se produit un grand nombre d'actes successifs d'adsorption et de désorption, qui ont pour résultat la séparation des constituants du mélange, conformément à la loi de la substitution par adsorption de Tswett (1910). Cette loi s'énonce comme suit. Si les affinités relatives des substances A, B, C, ... pour l'absorbant sont telles qu'on peut les ranger dans une série d'adsorption A $>$ B $>$ C ..., chacun des ter-

mes de cette série doit déplacer le suivant et être déplacé à son tour par la substance qui le précède et qui possède une affinité plus grande pour l'adsorbant. Aussi il apparaît dans la colonne un chromatogramme développé (fig. 99, *b*). Tswett utilisa cette méthode avec des adsorbants blancs (craie, oxyde de calcium, amidon, cellulose) pour séparer des mélanges de pigments des feuilles végétales. Le chromatogramme développé était constitué par des zones de couleurs différentes, et c'est ce qui détermina Tswett à dénommer la méthode qu'il élabora *chromatographie*.

Si on continue à introduire dans la colonne du solvant pur, on recueille à sa sortie les différents constituants de la solution initiale, que l'on dose dans les fractions successives de l'éluat qui est la solution sortante. Si on dresse le graphique de la dépendance de la concentration ($C$) de l'éluat avec le volume $V$ de la solution que l'on a fait passer dans la colonne, on constatera qu'à chacun des constituants du mélange étudié correspond un pic de concentration (fig. 99, *c*). Il arrive souvent que les constituants ne sont pas complètement séparés, de sorte que les pics individuels se recouvrent mutuellement. La construction des courbes de sortie est l'expression la plus usitée de la chromatographie sur colonne, puisque le résultat ne dépend ni de la couleur de l'adsorbant, ni de celle des constituants séparés.

En 1936, M. M. Doubinine réalisa la chromatographie par adsorption des vapeurs. Plus tard apparurent d'autres variétés de la méthode chromatographique. Actuellement la chromatographie englobe les méthodes physico-chimiques de séparation des constituants des mélanges de gaz, de vapeurs, de liquides ou de solutés, qui sont fondées sur les processus de sorption en régime dynamique.

Suivant la nature du processus physico-chimique de sorption qui détermine la séparation des constituants d'un mélange, on distingue la chromatographie par adsorption, la chromatographie par échange d'ions et la chromatographie de partage. Les constituants à séparer se trouvent dans la phase mobile qui peut être liquide ou gazeuse, tandis que la phase fixe est soit solide, soit liquide. Les grains de l'adsorbant ou de l'ionite sont empilés dans une colonne (chromatographie sur colonne) ou répartis en couche compacte mince sur une plaque de verre (chromatographie en couche mince).

L'apparition et le rapide développement des méthodes chromatographiques déterminèrent dans une large mesure le développement rapide de la biologie moléculaire et de la chimie des terres rares et des éléments transuraniens. Les procédés chromatographiques de séparation et d'isolement des substances les plus diverses sont actuellement mis en œuvre à l'échelle de la production industrielle.

Pour l'analyse de très petits volumes d'une solution (0,01 à 0,1 ml) on recourt à la chromatographie de partage utilisant comme support de la phase fixe une feuille de papier. Ce procédé élaboré en 1944 par Consden est fondé sur le fait qu'un soluté se partage entre

deux liquides immiscibles conformément à la valeur du coefficient de partage (caractéristique du soluté) ; ce coefficient est défini comme le rapport des concentrations du soluté dans les liquides adjacents (*loi de répartition*, cf. § 76).

La mise en œuvre de la méthode chromatographique implique qu'une couche de liquide se déplace par rapport à une autre. La répartition des substances dissoutes entre les deux couches de liquide se répète maintes fois dans des conditions dynamiques. Dans la chromatographie sur papier le liquide le plus polaire est adsorbé par les fibres du papier et constitue la phase liquide fixe ; l'autre liquide, moins polaire, monte par capillarité le long d'une feuille de papier.

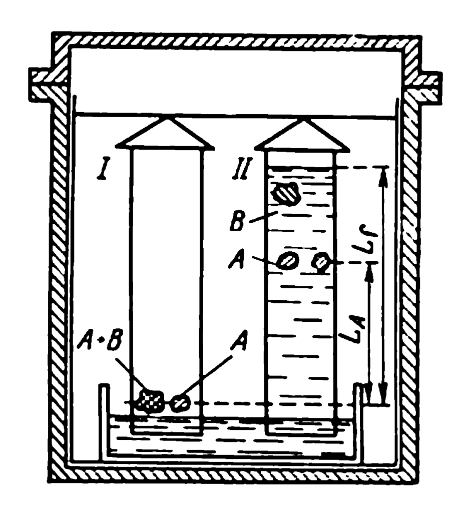



Fig. 100. Chromatographie de partage ascendante sur papier.

La figure 100 donne une représentation schématique de la méthode de chromatographie de partage sur papier (chromatographie dite « ascendante »). On dépose sur la ligne de départ d'une feuille de papier chromatographique un spot de la solution de substances A et B mélangées et un autre spot du constituant présumé, dit témoin (fig. 100, *I*). On plonge le bord inférieur de la bande de papier dans le solvant. Lorsque le front du solvant sera sur le point d'atteindre le bord supérieur de la bande de papier et aura donc parcouru un chemin $L_f$ (fig. 100, *II*), les constituants du mélange initial se trouveront séparés en une succession de taches, ce qui ne se réalise que si les solvants ont été convenablement choisis. Pour la mise en évidence des taches on les transforme en dérivés colorés par des réactions chimiques appropriées aux résultats attendus, et on les compare à la position des taches des témoins utilisés. Le chemin parcouru par le constituant A du mélange initial ($L_A$) dépend du coefficient de partage de la substance A. La valeur relative de ce chemin $L_A/I_f$ que l'on dénote $Rf_A$ (du terme anglais *relative front*) est caractéristique de la substance et du système des solvants utilisés.

**112. Les effets électrocinétiques.** On entend par effets électrocinétiques le déplacement que subit une phase par rapport à une autre sous l'action d'un champ électrique et l'apparition d'une différence de potentiel lorsque le liquide s'écoule à travers une paroi poreuse (potentiel d'écoulement) ou lorsque des particules s'y déposent (potentiel de sédimentation). Le transport de particules colloïdales dans un champ électrique est appelé *électrophorèse* et l'écoulement

d'un liquide à travers des capillaires sous l'action d'une différence de potentiel s'appelle l'*électroosmose*. Ces deux phénomènes furent découverts en 1809 par F. F. Reiss, professeur à l'Université de Moscou.

L'existence d'effets électrocinétiques témoigne de ce qu'à la surface de séparation des phases apparaît une *couche électrique double*, qui est une couche superficielle très mince constituée par des charges électriques de signes contraires spatialement séparées. Dans les systèmes dispersés la couche électrique double est constituée par des ions et par des molécules dipolaires. La couche électrique double constituée par des ions apparaît du fait de la dissociation de groupes ionogènes de la substance d'une phase solide, ou encore par adsorption sélective des ions qui viennent se placer dans le prolongement du réseau cristallin de la phase solide. Dans les deux cas, à la frontière entre les phases solide et liquide apparaît une sorte de condensateur dont l'armature interne est constituée par les ions de potentiel et l'armature extérieure par les ions de signe opposé (anti-ions).

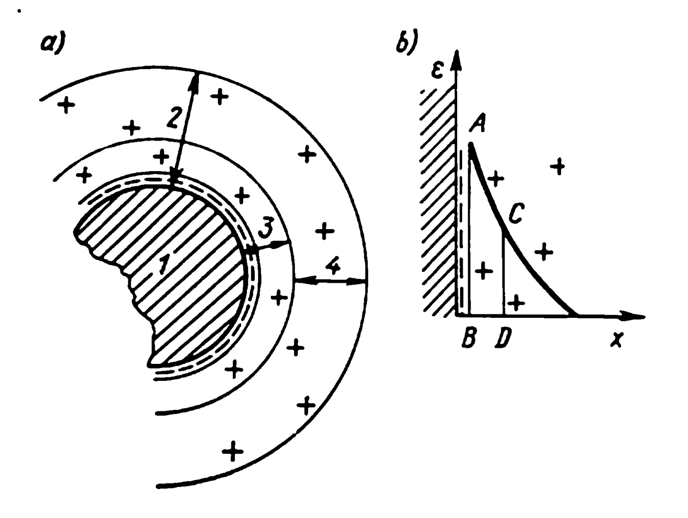



Fig. 101. Schéma de la structure d'une micelle colloïdale (*a*) et variation du potentiel (*b*) dans la double couche électrique:

*1* — noyau; *2* — couche électrique double; *3* — région d'adsorption de la couche double; *4* — région diffuse de la couche double; *AB* — potentiel interphase ε; *CD* — potentiel électrocinétique ζ; « — » — ions déterminant le potentiel; « + » — anti-ions.

La formation d'une couche électrique double par adsorption sélective des ions peut être illustrée par le procédé de préparation de particules colloïdales de AgI par réaction de $AgNO_3$ et de KI dans des solutions fortement diluées en présence d'un petit excédent de KI.

A la surface des cristaux sont adsorbés de préférence les ions qui sont ou bien identiques aux ions formant le réseau cristallin, ou bien analogues à ceux-là. Dans le cas considéré seront adsorbés les ions $I^-$, de sorte que la surface de petits cristaux de AgI acquiert une charge négative. Le potentiel interphase (ou potentiel ε) représente le travail qu'il faut effectuer contre les forces coulombiennes pour transporter à l'infini l'unité de charge électrique de signe opposé depuis la surface du cristal.

Les anti-ions (dans le cas présent ce sont les ions $K^+$) sont soumis à l'action du champ électrique créé par la charge de la surface, ainsi qu'à celle de l'agitation thermique qui tend à répartir uniformément toutes les charges dans tout le volume de la solution. Ces deux actions ont pour résultat d'assurer une répartition dynamique et ordonnée des anti-ions qui est telle que la densité des charges décroît à mesure que l'on s'éloigne de la surface chargée. La frontière extérieure de ce nuage d'anti-ions définit l'épaisseur de la couche électrique double (fig. 101).

Lorsque les phases se déplacent l'une par rapport à l'autre du fait de l'hydratation de la surface du solide et de celle des ions, la surface de glissement se trouve à quelque distance de la surface du solide. Aussi la couche élactrique double se trouve subdivisée en une région dense (région d'adsorption) et une région diffuse (fig. 101).

La *région d'adsorption* (dense) de la couche électrique double est constituée par les ions de potentiel et une partie des anti-ions. La *région diffuse* est constituée par le restant des anti-ions. La vitesse de

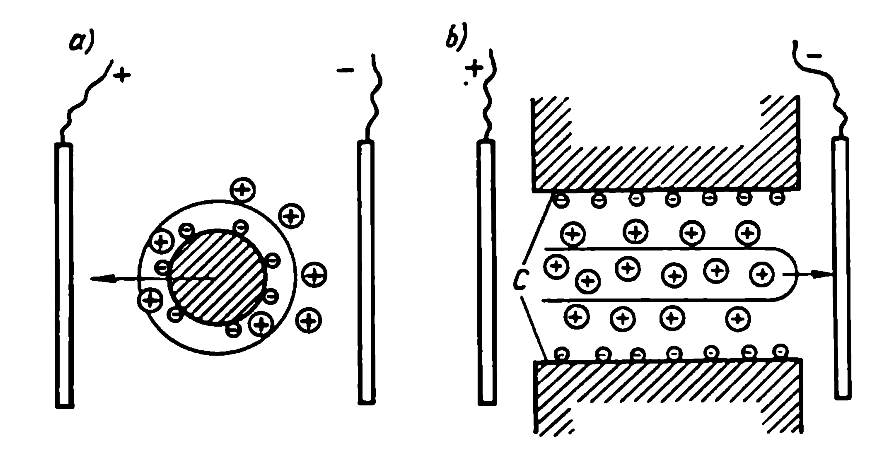



Fig. 102. Schéma illustrant le déplacement d'une particule colloïdale lors de l'électrophorèse (*a*) et du transport électroosmotique d'un liquide à travers un capillaire (*b*) (C — surface interne du capillaire).
Les surfaces de la particule colloïdale et du capillaire portent des charges négatives.

déplacement relatif des phases dans un champ électrique est déterminée par la valeur du potentiel régnant à la surface de glissement: on l'appelle le *potentiel électrocinétique* ou potentiel $\zeta$. On attribue à ce potentiel le même signe que celui de la surface du solide.

En présence d'un champ électrique continu appliqué une particule colloïdale se déplace vers l'électrode, dont la charge est de signe contraire à celui de la charge portée par la particule à sa surface (fig. 102, *a*). Le transport électroosmotique du liquide s'effectue vers l'électrode dont la charge est du même signe que les parois du capillaire *C* (fig. 102, *b*). Dans ce cas ce sont les anti-ions hydratés qui se déplacent dans le champ électrique et entraînent avec eux les couches d'eau qui les entourent.

La structure de la couche électrique double peut varier de plusieurs façons. Lorsque la concentration de l'électrolyte est très petite, à mesure que les centres actifs de la surface sont occupés par les ions déterminant le potentiel, le potentiel $\varepsilon$ augmente. Les anti-ions de grande capacité d'adsorption (ions à charges multiples) peuvent pénétrer dans la couche d'adsorption en quantité plus grande que celle équivalente aux ions initialement fixés, provoquant ainsi une inversion du signe de la charge superficielle et par suite une restructuration de la couche électrique double (*recharge des colloïdes*).

La région diffuse de la couche électrique double est labile et susceptible d'altération. Les anti-ions peuvent être remplacés par échange par d'autres ions de même signe. Lorsque la concentration de la solution augmente, les anti-ions sont repoussés de la région diffuse vers la région dense de la couche électrique double, ce qui diminue l'épaisseur de la couche électrique double et la valeur du potentiel $\zeta$. Lorsque la concentration de la solution atteint une certaine valeur (0,1 n environ), tous les anti-ions se trouvent repoussés dans la couche d'adsorption et le potentiel $\zeta$ devient égal à zéro. Ici la variation du potentiel interphase depuis sa valeur maximale à la surface du solide jusqu'à zéro s'effectue dans la couche d'adsorption. Cet état d'une micelle colloïdale s'appelle *état isoélectrique*.

Il s'ensuit de ces considérations que les effets électrocinétiques se manifestent dans les solutions d'électrolytes diluées ($<0,1$ n). La valeur du potentiel électrocinétique est comprise entre 0,001 et 0,1 V. Malgré sa faible valeur, le potentiel $\zeta$ exerce une influence notable sur la stabilité des systèmes colloïdaux (cf. § 113).

Les effets électrocinétiques trouvent des applications pratiques. Ainsi l'électrophorèse est mise à profit pour la mise en forme à partir de suspensions finement dispersées d'objets divers qui sont ensuite soumis à la cuisson. Le procédé d'électrophorèse est largement utilisé pour la séparation, l'isolement et l'étude des colloïdes biologiques, notamment des protéines. Sa réalisation la plus simple, dite électrophorèse sur papier, s'effectue comme suit. On dépose sur le papier une tache du mélange de protéines étudié, qui se sépare en constituants conformément à leurs charges électriques et donc d'après la vitesse de leur déplacement dans un champ électrique continu. Ce procédé est mis en œuvre pour l'étude de la composition qualitative et quantitative des protéines du sang et d'autres liquides biologiques.

L'électroosmose est mise à profit pour extraire l'humidité renfermée dans les systèmes poreux à capillaires, ce qui permet d'abaisser le niveau des eaux souterraines à l'emplacement des constructions diverses. Les champs électriques qui apparaissent lors de l'écoulement des eaux souterraines sont pris en considération dans la prospection géologique des minéraux et des eaux potables.

**113. Stabilité et coagulation des systèmes dispersés.** Nous avons noté au § 106 qu'une des particularités des systèmes dispersés est leur inhérente instabilité vis-à-vis des processus d'agrégation des particules dispersées.

Il existe trois facteurs susceptibles d'obvier à l'agrégation des particules dispersées d'un système; ces facteurs sont de nature: 1) cinétique, 2) électrique, 3) mécanique.

Pour que deux particules de la phase dispersée puissent s'unir, il faut tout d'abord qu'elles se rapprochent l'une de l'autre à une distance suffisamment

petite pour que puissent se manifester les forces d'attraction mutuelle. Si la fréquence des collisions des particules colloïdales est petite, le système dispersé peut être considéré comme stable (*facteur cinétique de stabilité*). Or cela ne peut se produire que si la concentration des particules de la phase dispersée est très petite (comme c'est le cas avec certains aérosols, par exemple) ou bien si la viscosité du milieu dispersif est très grande (cas de systèmes dispersés du type $S_1 - S_2$).

La plupart des systèmes dispersés stables comportent en plus de la phase dispersée et du milieu dispersif encore un troisième constituant qui assure la stabilité du système dispersé. Ce rôle stabilisant peut être assumé par des ions ou par des molécules; on distingue en conséquence deux mécanismes de stabilisation des systèmes dispersés: le mécanisme basé sur des effets électriques et le mécanisme basé sur les effets d'adsorption moléculaire (voir plus loin).

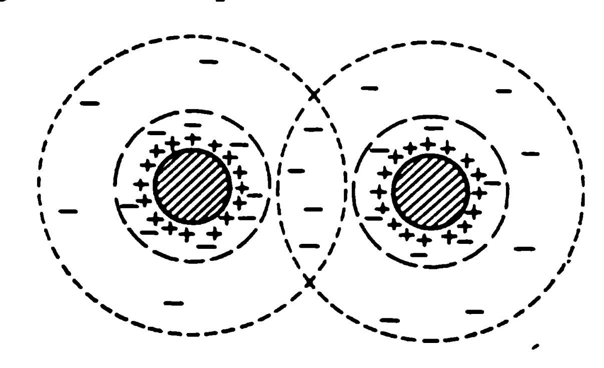


Fig. 103. Schéma de recouvrement des atmosphères ioniques de deux particules colloïdales.

La *stabilisation des systèmes dispersés par effets électriques* est liée à la création de couches électriques doubles à la surface de séparation des phases. Ce mode de stabilisation est particulièrement approprié à la stabilisation des lyosols et des suspensions en milieux polaires, l'eau par exemple. Dans tous les hydrosols toutes les particules colloïdales portent des charges de même signe. Néanmoins une micelle colloïdale est rendue électriquement neutre par la formation d'une couche électrique double. Aussi une répulsion électrostatique entre les particules colloïdales (*facteur électrique de stabilité*) ne peut se manifester qu'à une distance de séparation suffisamment petite pour que se produise le recouvrement mutuel de leurs atmosphères ioniques (fig. 103). L'énergie potentielle de la répulsion électrostatique sera d'autant plus grande que l'interpénétration des régions diffuses des doubles couches électriques entourant les particules colloïdales sera grande, ce qui revient à exiger que la distance ($x$) entre ces particules soit aussi petite que possible et l'épaisseur de la couche électrique double soit grande.

Outre les forces de répulsion électrostatique, entre les particules colloïdales se manifestent des forces intermoléculaires dont les plus importantes sont ici les forces de dispersion. Les forces de dispersion qui agissent entre des molécules isolées décroissent rapidement à mesure qu'augmente la distance de séparation. Or, les interactions entre les particules colloïdales sont déterminées par les résultantes des forces de dispersion de toutes les molécules se trouvant sur les

surfaces de contact des particules colloïdales. De ce fait les forces d'attraction entre les particules colloïdales décroissent moins vite et sont encore notables à de plus grandes distances que dans le cas de molécules isolées.

L'énergie potentielle $U$ d'interaction mutuelle des particules colloïdales est égale à la somme algébrique de l'énergie potentielle de la répulsion électrostatique ($U_e$) et de l'énergie potentielle d'attraction pour les forces de dispersion ($U_d$)

$$U = U_e + U_d$$

Si $U_e > U_d$ (en valeur absolue), la répulsion prédomine sur l'attraction et le système dispersé est stable. Si $U_e < U_d$, les particules entrant en collision entre elles (par suite de leur mouvement brownien) restent accolées; ainsi apparaissent des agrégats de particules dont la sédimentation est inévitable. On dit que la solution colloïdale *coagule*, c'est-à-dire se décompose pour donner, d'une part, un précipité (le coagulat) et, d'autre part, le milieu de dispersion.

C'est là l'essentiel de la théorie électrique de la stabilisation et de la coagulation des systèmes dispersés, qui a été avancée par B. V. Dériaguine, physico-chimiste soviétique, puis développée par L. D. Landau et les savants hollandais Verwey et Overbeck (1948). Cette théorie est désignée d'après les noms de ses promoteurs théorie DLVO.

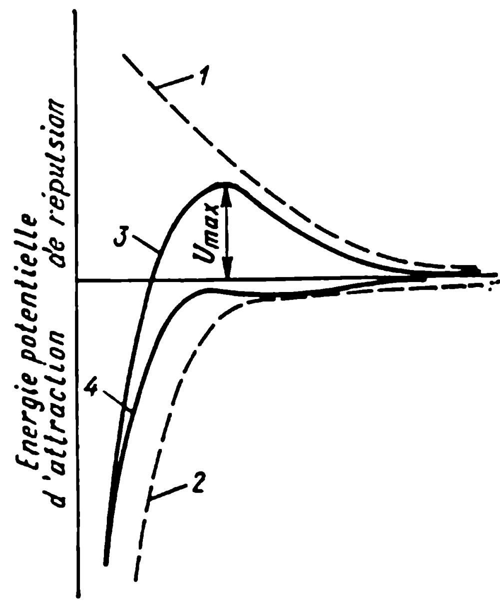



Fig. 104. Energie potentielle d'interaction de deux particules portant des charges de même signe: *1* — répulsion électrostatique ($U_e$); *2* — attraction par les forces de dispersion ($U_d$); *3* — énergie d'interaction résultante ($U$); *4* — idem, mais pour le cas d'une courbe *1* plus raide; $x$ — distance entre les particules; $U_{max}$ — barrière de potentiel à l'interaction de particules dispersées.

La figure 104 représente le graphique de la variation des grandeurs $U_e$ et $U_d$ en fonction de la distance entre les particules colloïdales. On a adopté ici la convention utilisée en physique, affectant du signe moins l'énergie d'attraction et du signe plus l'énergie de répulsion. L'énergie d'interaction résultante (courbe *3* de la fig. 104) est telle que l'attraction se manifeste aux très petites distances ($U < 0$) et la répulsion ($U > 0$) aux plus grandes distances. Pour la stabilité des systèmes dispersés le rôle essentiel revient à la hauteur de la barrière de potentiel $U_{max}$ déterminant la répulsion, qui dépend à son tour de l'allure des courbes de $U_d$ et $U_e$. Lorsque la hauteur de cette barrière de potentiel est grande, le système colloïdal est stable.

L'accolement des particules colloïdales ne devient possible que si elles se trouvent à très courte distance l'une de l'autre, ou pour cela il faut qu'elles surmontent la barrière de potentiel à leur répulsion mutuelle. Pour certaines petites valeurs positives de $U_{max}$ (courbe *3*) cette barrière ne peut être surmontée que par un petit nombre de particules colloïdales ayant une grande énergie cinétique. Cela correspond à l'étape lente de la coagulation, lorsqu'un petit nombre seulement des collisions aboutissent à l'union des particules. A l'étape de la coagulation lente le nombre total de particules colloïdales diminue avec le temps, puisqu'il se forme des agrégats de 2 à 3 particules, sans qu'il se forme le précipité. Ce type de coagulation qui ne laisse apparaître aucune altération visible de la solution colloïdale s'appelle *coagulation latente*. A mesure que la hauteur de la barrière de potentiel diminue, la vitesse de coagulation, que l'on définit par le taux de variation du nombre de particules par unité de temps, augmente. Lorsqu'enfin la barrière de potentiel passe de la région de répulsion dans la région d'attraction (courbe *4* de la fig. 104), il apparaît l'étape de la *coagulation rapide* où chaque collision des particules colloïdales donne lieu à leur accolement ; dans la solution colloïdale il se forme un précipité et la coagulation est *effective*.

L'apparition de la barrière de potentiel à la répulsion ($U_{max}$) résulte de l'addition des forces de répulsion et d'attraction agissant entre les particules colloïdales. Aussi tous les facteurs susceptibles de modifier la forme des courbes *1* et *2* de la figure 104 exercent leur influence sur la valeur et la position de $U_{max}$ (distance $x$ à laquelle s'observe $U_{max}$).

Une diminution notable de $U_{max}$ se produit lorsqu'on introduit des électrolytes dans la solution colloïdale, puisqu'alors se trouve modifiée la courbe de variation de l'énergie potentielle de la répulsion électrostatique (courbe *1*). A mesure que l'on augmente la concentration d'un électrolyte quelconque, la couche électrique double entourant chaque particule colloïdale se trouve modifiée puisqu'un nombre croissant d'anti-ions sont déplacés de la région diffuse vers la région d'adsorption de la couche électrique double. L'épaisseur de la région diffuse de la couche électrique double (couche *4* sur la fig. 101) diminue et entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche électrique double toute entière (couche *2* sur la fig. 101). De ce fait la courbe de l'énergie potentielle de la répulsion électrostatique décroît alors plus rapidement que la courbe *1* de la figure 104. La hauteur de la barrière de potentiel à la répulsion ($U_{max}$) se trouve réduite et déplacée dans le sens d'une diminution de la distance entre les particules colloïdales. Lorsque la double couche électrique est réduite jusqu'à l'épaisseur de la couche d'adsorption (couche *3* sur la fig. 101), toute la courbe d'interaction des particules dispersées (courbe *4* sur la fig. 104) se trouve dans la zone d'attrac-

tion; la coagulation de la solution colloïdale devient alors rapide. Ce mode de variation de la stabilité d'une solution colloïdale se manifeste quel que soit l'électrolyte ajouté à la solution.

L'effet coagulant des électrolytes est caractérisé par le *seuil de coagulation*, défini comme la quantité minimale d'électrolyte provoquant la coagulation. Suivant la nature de l'électrolyte et celle de la solution colloïdale, le seuil de coagulation est compris entre $10^{-5}$ et 0,1 mole d'électrolyte par litre de sol. C'est la charge de l'ion de l'électrolyte déterminant la coagulation qui influe surtout sur le seuil de coagulation; en effet, cet ion doit porter une charge opposée à la charge de la particule colloïdale.

Les anti-ions à charges multiples de l'électrolyte ont une plus grande capacité d'adsorption que les ions portant une charge simple et s'infiltrent en plus grand nombre dans la région d'adsorption de la double couche électrique. Dans ces conditions le seuil de coagulation diminue beaucoup plus rapidement que suivant une loi de proportionnalité à la charge de l'anti-ion.

En 1941, Dériaguine et Landau ont appliqué la théorie DLVO au calcul du rapport des valeurs du seuil de coagulation par les électrolytes renfermant des ions de différente charge. Ils ont montré que le seuil de coagulation est inversement proportionnel à la sixième puissance de la charge de l'ion coagulant. Il en résulte que les valeurs des seuils de coagulation d'ions portant une, deux, trois ou quatre charges électriques doivent être entre elles comme

$$1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 : \left(\frac{1}{4}\right)^6 = 1 : 0{,}016 : 0{,}0014 : 0{,}00024$$

Ces valeurs théoriques sont peu différentes des rapports des concentrations des électrolytes suffisantes pour provoquer la coagulation de différents hydrosols. Ces résultats sont illustrés par les données consignées dans le tableau 25, qui concernent les concentrations ($C_c$) d'électrolytes provoquant la coagulation de l'hydrosol de l'oxyde d'arsenic (III).

La *stabilisation des systèmes dispersés fondée sur les effets d'adsorption moléculaire* joue un rôle important pour les systèmes dispersés

*Tableau 25*

**Seuils de coagulation ($C_c$) du sol de $As_2O_3$ de charge négative par les électrolytes**

| Electrolyte | $C_c \cdot 10^3$, n | $\frac{(C_c)_x}{(C_c)_{LiCl}}$ | Electrolyte | $C_c \cdot 10^3$, n | $\frac{(C_c)_x}{(C_c)_{LiCl}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| LiCl | 58,4 | 1,00 | $MgCl_2$ | 0,717 | 0,012 |
| NaCl | 51,0 | 0,87 | $CaCl_2$ | 0,649 | 0,011 |
| KCl | 49,5 | 0,85 | $SrCl_2$ | 0,635 | 0,011 |
| $KNO_3$ | 50,0 | 0,86 | $AlCl_3$ | 0,093 | 0,0016 |

en milieux aqueux et non aqueux. En principe, les systèmes dispersés en milieux non aqueux sont moins stables que les systèmes dispersés en milieu aqueux. Dans un milieu dispersif non polaire et ne renfermant pas d'eau, les particules de la phase dispersée ne portent aucune charge électrique, de sorte que le facteur électrique de leur stabilisation n'intervient pas. Seules les forces d'attraction mutuelle s'exercent alors entre les particules dispersées. La stabilisation des systèmes dispersés exige que ces forces d'attraction soient réduites; ce résultat pourrait être atteint si les particules colloïdales s'entouraient de couches d'adsorption de molécules du milieu dispersif ou des substances qui y seraient dissoutes. En présence de telles couches l'attraction mutuelle des particules de la phase dispersée doit diminuer; ces couches se comportent comme un obstacle mécanique au rapprochement mutuel des particules colloïdales.

La stabilisation des systèmes dispersés par solvatation de la phase dispersée par les molécules du milieu dispersif est réalisable en milieux polaires et non polaires. Ainsi l'hydratation des particules d'argile et d'acide silicique joue un rôle important dans la stabilisation des suspensions d'argile et des sols d'acide silicique en milieu aqueux.

La stabilisation des systèmes dispersés est cependant beaucoup plus efficace en présence de substances tensio-actives ou de composés macromoléculaires, qui sont adsorbés sur les surfaces de séparation des phases. Les couches adsorbées de ces substances, étant élastiques et mécaniquement solides, s'opposent à l'accolement des particules dispersées. P. A. Rébinder, membre de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., caractérise la formation de ces couches superficielles en disant que c'est un facteur de stabilisation à la fois structurel et mécanique. Ce mécanisme de stabilisation exerce une influence prépondérante lorsqu'il s'agit d'obtenir des systèmes très stables de mousses, d'émulsions, de solutions colloïdales et de suspensions de concentrations très élevées en milieux non aqueux et aqueux. Pour assurer la stabilisation par effet mécanique de systèmes dispersés en milieu aqueux on utilise les savons alcalins, les protéines, l'amidon, et dans le cas de milieux non aqueux, les savons alcalino-terreux, les résines, les caoutchoucs. Ces différentes substances sont désignées sous le nom de *colloïdes protecteurs*.

**114. Structuration des systèmes dispersés. Mécanique physico-chimique des corps solides et des structures dispersées.** Nous avons indiqué au § 105 que tous les systèmes dispersés peuvent être classés en deux grands groupes: le groupe des systèmes dispersés non structurés et celui des systèmes structurés. Ces derniers apparaissent lorsque les particules dispersées viennent en contact les unes avec les autres. Le type de contact qui se forme dépend de la nature, des dimensions, de la forme et de la concentration des particules dis-

persées, ainsi que de leur répartition suivant leurs dimensions et de leurs interactions avec le milieu dispersif.

Une représentation schématique des types de contacts entre les particules dans un système dispersé structuré est donnée sur la figure 105. On distingue deux types de structures spatiales présentant des propriétés nettement différentes, qui ont été appelées par P. A. Rébinder *structures de coagulation* et *structures de condensation*. La différence essentielle entre ces deux types de structures réside en ce que

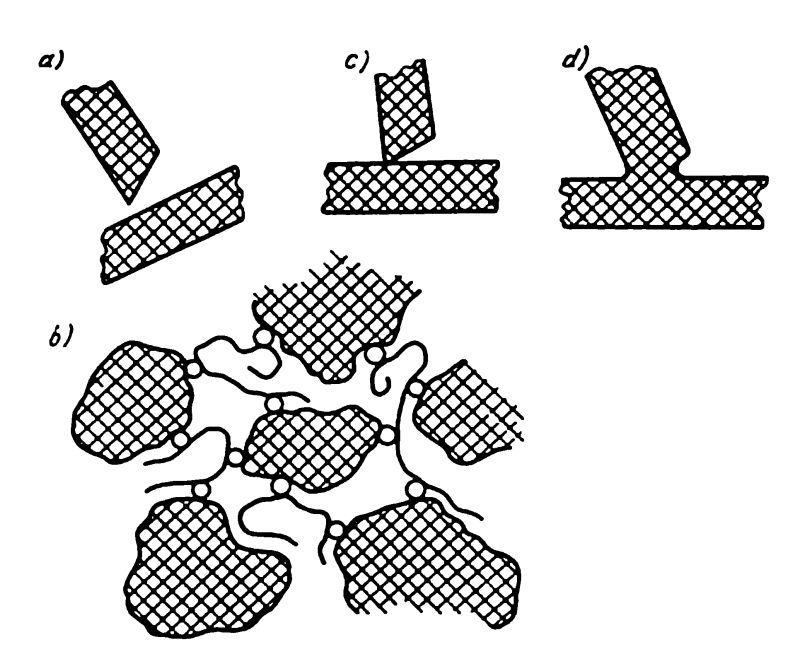



Fig. 105. Types de contacts dans les structures dispersées spatiales:
*a*, *b* — structures de coagulation avec des couches de solvates de faible masse moléculaire (*a*) et de grande masse moléculaire (*b*); *c* — contacts ponctuels; *d* — contacts entre phases.

la nature des contacts entre les particules y est différente. Dans les structures coagulées les contacts entre les particules s'effectuent à travers des couches très minces du milieu dispersif (fig. 105, *a*), sous forme de contacts ponctuels (fig. 105, *c*) ou bien avec participation de macromolécules (fig. 105, *b*). Les structures condensées résultent de l'accolement, de la soudure le long d'éléments de surface des particules de la phase dispersée (fig. 105, *d*).

Les structures coagulées spatiales dérivent des systèmes de particules dispersées isolées, chaque fois que l'attraction par les forces de dispersion prédomine sur les répulsions électrostatiques. Dans ce cas l'énergie de l'attraction mutuelle résultante est du même ordre de grandeur que l'énergie du mouvement brownien.

Tout au début de la coagulation apparaissent des agrégats de deux, trois particules, parfois des chaînettes de particules dispersées primaires; la solution colloïdale conserve encore sa fluidité, puisque la structuration n'a pas encore atteint le stade d'un réseau continu.

23—0984

La structure coagulée est du type liquide (ce qui correspond à l'étape de la coagulation latente dont il a été question au § 113). Dans un flux liquide les agrégats se décomposent et se reforment. A chaque vitesse d'écoulement correspond une dimension d'équilibre des agrégats, qui opposent donc une résistance donnée à l'écoulement. C'est pour cette raison que l'on décèle l'apparition des structures spatiales dans les solutions par la variation de la viscosité en fonction de la vitesse d'écoulement *.

La croissance ultérieure des agrégats conduit à la formation d'un sédiment (coagulum) ou d'un gel (fig. 90). Ceux-ci présentent une structure spatiale pseudo-solide de coagulation qui peut être compacte ou lâche.

On obtient une structure compacte (fig. 90, *b*) lorsque les particules de la phase dispersée se déposent en glissant les unes sur les autres, ce qui conduit à un précipité dense; dans le cas où les particules primaires sont assemblées en chaînes, le précipité aura une structure lâche (fig. 90, *c*). La formation d'un gel est particulièrement facilitée par une forme allongée des particules de la phase dispersée; pour des concentrations plus fortes la formation de gels est également possible avec des particules sphériques, si celles-ci ont tendance à s'aligner en chaînes (fig. 90, *a*).

Bien souvent les coagulums nouvellement obtenus sont susceptibles de revenir à l'état de sols. La transition isothermique coagulum → sol est appelée *peptisation* et les substances qui provoquent cette transition, des *agents peptisants*. Les agents peptisants sont des stabilisateurs des systèmes dispersés et peuvent être des substances ioniques (électrolytes) ou moléculaires. Les agents peptisants, étant adsorbés à la surface des particules primaires, affaiblissent les interactions entre les particules, déterminent ainsi la décomposition des agrégats et ramènent les particules coagulées à l'état de sol. On observe souvent une peptisation lorsqu'on lave à l'eau distillée les précipités d'hydroxyles ou de sulfures métalliques fraîchement déposés sur un filtre. Le lavage à l'eau distillée diminue la concentration d'électrolytes retenus par les précipités, ce qui entraîne une restructuration de la couche électrique double (une partie des antiions passe de la couche d'adsorption dans la couche de diffusion), ce qui fait croître le potentiel électrocinétique des particules dans la masse coagulée. Par suite, la quantité de précipité de l'hydroxyde ou du sulfure métallique déposé sur le filtre diminue, car une partie du précipité est peptisée et passe à travers les pores du filtre à l'état de sol.

En règle générale la peptisation des masses coagulées diminue à mesure qu'augmente le temps écoulé depuis leur formation; cela

* Pour les liquides ordinaires, dans les conditions d'un écoulement laminaire, la viscosité (coefficient de frottement interne) est indépendante de la vitesse d'écoulement du liquide.

tient au développement des contacts ponctuels entre les particules primaires, donc au renforcement des structures formées dans la masse coagulée. Ce changement spontané des propriétés des solutions colloïdales, des précipités résultant de la coagulation, des gelées et des gels, est désigné sous le nom de vieillissement des colloïdes. Ce vieillissement se manifeste par une agrégation des particules de la phase dispersée, une diminution de leur nombre, de leur degré de solvatation (ou de leur hydratation s'il s'agit de solutions aqueuses), de la superficie de la surface de séparation entre les phases et de la capacité d'adsorption.

Les structures de coagulation présentent un ensemble de propriétés mécaniques qui sont déterminées par la présence de fines couches du milieu dispositif recouvrant les surfaces de contact de la phase dispersée. La carcasse constituée par les particules dispersées ne tient que par les forces intermoléculaires; celles-ci étant faibles la résistance mécanique des structures de coagulation est faib'e.

Les structures de coagulation formées par des particules de formes allongée ou lamellaire, ainsi que par des agrégats en chaînes, jouissent de la propriété de *thixotropie* (du gr. *thixis* — « action de toucher » et *tropie*). On entend par ce terme une transformation réversible des structures de coagulation à l'état fluide résultant d'une action mécanique, telle qu'une agitation; laissé ensuite au repos, le système retrouve spontanément sa structuration. La thixotropie peut avoir des conséquences utiles; par exemple, une peinture à l'huile fluidifiée par action mécanique ne s'écoule pas le long de parois verticales du fait de sa restructuration thixotrope.

Les structures de coagulation manifestent une viscosité structurale, ce qui signifie que leur viscosité peut varier depuis les très grandes valeurs caractéristiques de l'état structuré jusqu'aux très faibles valeurs que l'on observe lorsque les structures sont anéanties et que les particules sont orientées suivant leur grand axe dans la direction du flux liquide. Entre ces deux valeurs limites la viscosité peut varier de $10^8$ à $10^9$ fois. Les structures de coagulation hautement concentrées (pâtes) sont plastiques, ce qui signifie que leur déformation est irréversible.

Au séchage dans les matériaux ayant une structure de coagulation, les contacts de coagulation se transforment en contacts ponctuels, la résistance des matériaux augmente en conséquence, mais ils perdent leur plasticité. L'humidification d'un matériau séché (par exemple, d'une pâte à papier, de l'argile, d'une masse céramique) provoque son ramollissement et la perte de sa résistance mécanique.

La faiblesse des forces d'interaction entre les particules dispersées séchées est la cause de leur pulvérisation; ainsi, par exemple, les sols faiblement structurés sont peu fertiles; on améliore leur structuration par apport d'engrais organiques. Actuellement on améliore la structure des sols par apport de polymères synthétiques tels que les polyacrylamides; leur concentration dans le sol doit être suffisante pour que l'adsorption de ces macromolécules sur les particules des sols favorise la formation d'agrégats (fig. 105, *b*). Des procédés analogues sont mis en œuvre pour la fixation des sables et la création de routes en terre battue renforcée par addition de macromolécules.

Les structures de condensation dispersées se subdivisent en deux sous-groupes suivant le mécanisme d'établissement de contacts en-

tre les phases en présence (fig. 105, *d*) : a) structures frittées, b) structures cristallisées.

Les structures de condensation par frittage résultent de la soudure, de la fusion, du frittage ou du collage des particules dispersées aux points de leurs contacts mutuels. Une telle structure se forme lorsqu'on soumet une structure coagulée à un traitement thermique lors duquel les particules de la phase dispersée se soudent les unes aux autres aux points de contact. Ces structures sont usuelles pour les substances adsorbantes (gel de silice, alumine activée) présentant une structure lâche et friable.

Lorsque l'empilage des particules dispersées est dense, les structures de condensation par frittage acquièrent une grande résistance mécanique et thermique. Telles sont les compositions d'un métal et d'un oxyde métallique réfractaire, poudre d'aluminium frittée par exemple. On recouvre les grains d'une poudre d'aluminium d'une couche d'oxyde et on la soumet au frittage sous pression. La structure du produit obtenu comporte une carcasse constituée par une pellicule de $Al_2O_3$ de 10 à 20 nm d'épaisseur dont les cellules sont occupées par les grains d'aluminium qui sont en contact entre eux. Les structures de condensation sont donc constituées par des carcasses continues bâties avec la phase dispersée et le milieu dispersif, qui sont emboîtées l'une dans l'autre sans que l'état de dispersion soit détruit.

On peut obtenir une structure de condensation de la phase dispersée à partir de vapeurs et de solutions sursaturées ou d'un bain fondu. Lors de la formation et de la croissance des germes d'une nouvelle phase au sein d'un système concentré sursaturé peut apparaître une carcasse cellulaire continue par jonction et enchevêtrement des particules de la phase dispersée en voie de développement. Si ces particules sont cristallines, les structures formées sont dites structures de solidification par cristallisation-condensation.

La formation de structures de cristallisation lors du durcissement par hydratation de matériaux liants de nature minérale (ciments à base d'aluminates et de silicates, plâtre, chaux) a fait l'objet d'études détaillées par le groupe de chercheurs dirigé par P. A. Rébinder.

Le mélange utilisé pour fabriquer du béton est constitué par du ciment, des matériaux de remplissage, tels que sable, gravier, cailloux, et de l'eau. Les grains de ciment qui sont composés d'aluminates et de silicates de calcium se dissolvent progressivement dans l'eau, et de la solution sursaturée formée cristallisent des hydrates qui sont moins solubles. Le durcissement d'une masse de béton consiste en ce que ces cristaux s'enchevêtrent en croissant et englobent les grains de sable, le gravier et les cailloux pour constituer un monolithe. L'addition aux bétons de substances tensio-actives ou d'électrolytes, l'application de contraintes mécaniques par vibration ont permis de mettre au point de nouvelles technologies de fabrication de pièces de bétons de plus grande dureté et résistance mécanique et d'un prix de revient plus bas.

La jonction des éléments constitutifs d'une structure de condensation s'effectue par formation de liaisons chimiques et c'est ce qui détermine leur solidité. Ces structures ne sont ni thixotropes, ni plastiques, elles sont à la fois élastiques et fragiles, et leur rupture est irréversible, ce qui les distingue des structures de coagulation thixotropes réversibles.

La branche scientifique qui traite de l'aspect physico-chimique des processus de déformation, de la rupture et de la formation des matériaux et des structures dispersées s'intitule *mécanique physico-chimique des corps solides et des structures dispersées*. Cette branche de la science s'est constituée vers le milieu du XX$^{e}$ siècle grâce aux recherches de l'école de P. A. Rébinder et se situe aux frontières de la chimie colloïdale, de la physique moléculaire des corps solides, de la mécanique et de la technologie des matériaux. La mécanique physico-chimique a pour principal objectif l'élaboration de matériaux ayant des propriétés prédéterminées et présentant une structure spécialement adaptée à leurs applications. Un de ses objectifs est l'accroissement de la résistance à la rupture des matériaux ; cela permet de diminuer leur masse, d'accroître la durée de leur exploitation, de diminuer la consommation de matières premières et d'accroître l'efficacité économique de la fabrication.

Un autre objectif de la mécanique physico-chimique est intimement lié à la technologie du traitement mécanique des matériaux : concassage, compression, coupe, tréfilage des métaux, des minerais, des verres, des matières plastiques, et concerne les possibilités de contrôle des processus de déformation, de création de nouvelles surfaces et de dispersion.

En 1928, P. A. Rébinder a mis en évidence que la résistance des cristaux de sel gemme et de la calcite diminuait fortement lorsqu'on les immergeait dans des solutions aqueuses de substances tensio-actives par rapport à leur résistance à l'air. Ainsi fut découvert l'effet de diminution de la résistance mécanique et d'une déformation des corps solides facilitée par les processus d'adsorption. Cet effet a reçu le nom d'« effet Rébinder ».

La déformation et la rupture de tous les matériaux solides sont facilitées par adsorption de substances tensio-actives sur les régions où sont concentrés les défauts du réseau cristallin (microfissures, frontières entre les cristallites dans les matériaux polycristallins). L'adsorption de substances tensio-actives diminue l'énergie superficielle, ce qui facilite la création de nouvelles surfaces par rupture des matériaux.

L'effet Rébinder a trouvé de nombreuses applications pour la mise au point de technologies avancées. Sa mise en œuvre a permis d'augmenter notablement les vitesses de forage des puits dans les roches, de rendre plus aisé le travail des métaux par coupe, par déformation et par tréfilage, d'améliorer le fini de polissage des surfaces, d'élaborer des lubrifiants plus efficaces pour le rodage des mécanismes.

La résistance mécanique des matériaux réels comportant des défauts de la structure cristalline est notablement plus petite que celle des monocristaux parfaits. Mais si on réduit un matériau à l'état de particules dispersées, dont les dimensions seront commensurables avec la distance entre les défauts de structure, la résistance de ces particules sera peu différente de celle des monocristaux parfaits. Ces considérations ont suggéré l'idée d'un procédé d'augmentation de la résistance mécanique des matériaux, consistant à les réduire d'abord à l'état pulvérulent, puis de les souder par frittage. C'est ainsi qu'ont pris naissance la métallurgie des poudres et la métallocéramique (cf. § 229).

De larges perspectives d'élaboration de nouveaux matériaux sont fondées sur la mise en œuvre de compositions où entrent des substances inorganiques et des polymères organiques. Un exemple en est fourni par les caoutchoucs vulcanisés chargés de noir de carbone jusqu'à 50 % de la masse du caoutchouc. Suivant la composition et la répartition du soufre et du noir de carbone dans la masse du caoutchouc, on obtient des produits de propriétés variées. Cet exemple peut fort bien servir à marquer la différence entre substances et matériaux. Le caoutchouc, le soufre et le noir de carbone sont des substances à partir desquelles on élabore un matériau ayant une structure déterminée — le caoutchouc chargé et vulcanisé.

CHAPITRE XI

# L'HYDROGÈNE

L'hydrogène fut découvert dans la première moitié du XVI^e siècle par le médecin et l'alchimiste suisse Paracelse. En 1776, l'Anglais H. Cavendish détermina ses propriétés et nota qu'il différait des autres gaz. Lavoisier fut le premier à obtenir de l'hydrogène à partir de l'eau et démontra que l'eau était un composé formé par l'hydrogène et l'oxygène (1783).

On connaît trois isotopes de l'hydrogène: le protium $^{1}H$, le deutérium $^{2}H$ ou D et le tritium $^{3}H$ ou T. Leurs nombres de masses sont respectivement 1, 2 et 3. Le protium et le deutérium sont des isotopes stables, mais le tritium est radioactif (période de demi-vie de 12,5 ans). Dans les composés naturels les teneurs moyennes en deutérium et protium sont dans le rapport de 1 à 6800 (rapport des nombres d'atomes). A l'état naturel le tritium se trouve en quantités infimes.

Le noyau de l'atome d'hydrogène $^{1}H$ renferme un proton. Les noyaux de deutérium et de tritium renferment à côté d'un proton respectivement un et deux neutrons.

La molécule d'hydrogène contient deux atomes. Nous indiquons ci-après quelques propriétés caractéristiques de l'atome et de la molécule d'hydrogène:

| | |
|---|---|
| Energie d'ionisation de l'atome, eV | 13,60 |
| Affinité électronique de l'atome, eV | 0,75 |
| Electronégativité relative | 2,1 |
| Rayon atomique, nm | 0,046 |
| Distance internucléaire dans la molécule, nm | 0,0741 |
| Enthalpie standard de dissociation de la molécule à 25 °C, kJ/mole | 436,1 |

**115. Etat naturel et préparation de l'hydrogène.** On ne trouve sur Terre que des quantités négligeables d'hydrogène à l'état libre. Il s'en dégage parfois avec d'autres gaz lors des éruptions volcaniques, ainsi que de puits de forage pétroliers. Mais il est très répandu à l'état de composés. On s'en rend compte en remarquant qu'il

constitue la neuvième partie de la masse d'eau. L'hydrogène fait partie de tous les organismes animaux et végétaux, du pétrole, de la houille, de la lignite, des gaz naturels et de différents minéraux. Près de 1 % de la masse totale de la Terre, l'eau et l'air y compris, revient à l'hydrogène. Mais si on calcule le pourcentage du nombre total d'atomes, la teneur en hydrogène de l'écorce terrestre est égale à 17 % *.

L'hydrogène est l'élément le plus répandu du Cosmos. Il représente près de la moitié de la masse du Soleil et de la majorité des autres étoiles. Il est contenu dans les nébuleuses gazeuses, dans le gaz interstellaire et dans les étoiles. Dans les profondeurs des étoiles les noyaux des atomes d'hydrogène se transforment en noyaux des atomes d'hélium. Ce processus s'accompagne d'un dégagement d'énergie qui constitue pour nombre d'étoiles, le Soleil y compris, la principale source d'énergie. La vitesse de ce processus, qui représente le nombre d'atomes d'hydrogène contenus dans un mètre cube et transformés par seconde en atomes d'hélium, étant petite, la quantité d'énergie libérée par unité de temps et par unité de volume l'est aussi. Mais compte tenu de l'énorme masse du Soleil, la quantité totale d'énergie générée et émise par le Soleil est très grande. Cette quantité d'énergie correspond approximativement à une diminution de la masse du Soleil de 4 millions de tonnes par seconde.

Dans l'industrie on obtient surtout l'hydrogène en l'extrayant du gaz naturel. Ce gaz constitué surtout par le méthane est mélangé avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène. En portant ce mélange gazeux à 800-900 °C en présence d'un catalyseur, on réalise une réaction que l'on peut schématiquement représenter par l'équation

$$2CH_4 + O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 6H_2$$

On assure la séparation des gaz de ce mélange, puis l'hydrogène est purifié, puis soit utilisé sur place, soit comprimé dans des ballons d'acier et expédié aux consommateurs.

Un autre procédé industriel de grande importance pour la production de l'hydrogène est son extraction du gaz de cokerie ou des gaz de raffinerie de pétrole. L'hydrogène est séparé en refroidissant les mélanges gazeux à une température suffisamment basse à laquelle tous les gaz, sauf l'hydrogène, se liquéfient.

La production industrielle de l'hydrogène par électrolyse de l'eau est surtout limitée par le coût de l'énergie électrique. Ce n'est que dans les pays disposant de nombreuses centrales hydroélectriques où le coût de l'énergie électrique est faible, la Norvège par exemple,

* Cette grande différence entre les valeurs exprimant le pourcentage du nombre d'atomes d'hydrogène et le pourcentage en masse s'explique par le fait que les atomes d'hydrogène sont beaucoup plus légers que les atomes de tous les autres éléments, notamment des atomes de silicium et d'oxygène qui sont les éléments les plus répandus dans l'écorce terrestre.

la part d'hydrogène produit par électrolyse de l'eau est assez importante. D'autre part, on ne fait qu'élaborer les électrolyseurs de grande capacité pour la production d'hydrogène.

Comme on peut s'attendre à ce que dans un proche avenir l'hydrogène sera utilisé en qualité de carburant (voir le paragraphe suivant), l'élaboration d'équipements d'électrolyse de grande capacité est poursuivie fort intensément. On accorde une attention particulière aux installations à cycles thermoélectriques. Celles-ci comportent des sections d'électrolyse et des sections de processus chimiques s'effectuant à haute température. L'électrolyse de la substance utilisée en qualité de matière première produit de l'hydrogène et un composé différent du composé initial; ce composé est soumis à un traitement à haute température qui redonne la substance initiale.

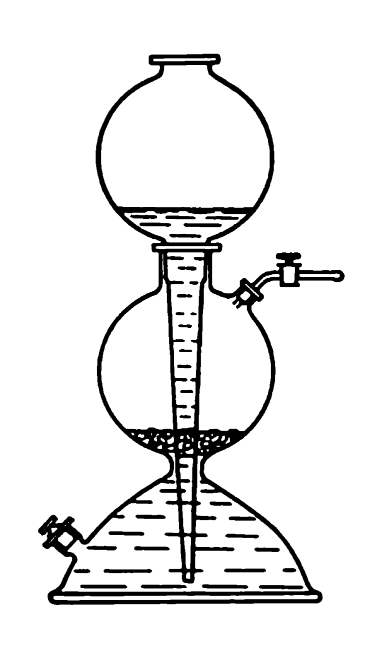


Fig. 106. Appareil de Kipp.

En laboratoire on obtient de l'hydrogène principalement par électrolyse de solutions aqueuses de NaOH ou KOH. La concentration de ces solutions doit correspondre à leur conductibilité électrique maximale (25 % pour NaOH et 34 % pour KOH). Les électrodes sont généralement en nickel. Ce métal ne corrode pas dans les solutions alcalines même lorsqu'on l'utilise en qualité d'anode. En cas de besoin, on débarrasse l'hydrogène produit de la vapeur d'eau et des traces d'oxygène qu'il peut contenir. Parmi les autres procédés de préparation de l'hydrogène, le plus répandu est celui de la réaction des solutions aqueuses d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique avec le zinc. Cette réaction est généralement réalisée dans l'appareil de Kipp (fig. 106).

**116. Propriétés et utilisation de l'hydrogène.** L'hydrogène est un gaz incolore et inodore. Aux températures inférieures à —240 °C (température critique de l'hydrogène) il se laisse liquéfier sous pression ; la température d'ébullition de l'hydrogène liquide est —252,8 °C (sous pression atmosphérique normale). Si on vaporise rapidement ce liquide, on arrive à obtenir de l'hydrogène solide se présentant sous forme de cristaux transparents fondant à —259,2 °C.

L'hydrogène est le plus léger de tous les gaz ; il est 14,5 fois plus léger que l'air ; dans les conditions normales, la masse de 1 l d'hydrogène est de 0,09 g. L'hydrogène est peu soluble dans l'eau, mais on peut en dissoudre des quantités notables dans certains métaux tels le nickel, le palladium et le platine.

La solubilité de l'hydrogène dans les métaux détermine son aptitude à diffuser à travers les métaux. Comme c'est le gaz le plus léger de tous, sa vitesse de diffusion est la plus grande : les molécules d'hydrogène se propagent dans la masse des autres substances beaucoup plus rapidement que les molécules de tous les autres gaz et traversent plus rapidement que celles-ci toutes sortes de parois. Son aptitude à la diffusion est particulièrement importante aux températures et aux pressions élevées. Aussi dans ces conditions il est difficile de travailler avec l'hydrogène.

La diffusion de l'hydrogène dans les aciers à haute température peut donner lieu à leur *corrosion par l'hydrogène*. Cette forme de corrosion résulte de l'interaction de l'hydrogène avec le carbone se trouvant dans l'acier ; il se forme des hydrocarbures (principalement du méthane) et les propriétés de l'acier se trouvent fortement affectées.

Les propriétés chimiques de l'hydrogène sont essentiellement déterminées par l'aptitude de ses atomes à céder l'unique électron qu'ils possèdent et à se transformer en ions positifs. Dans ces interactions se manifeste la particularité des atomes d'hydrogène qui les distingue de tous les autres atomes, qui est l'absence de tout électron intermédiaire entre le noyau et l'électron de valence. L'ion hydrogène qui apparaît lorsque l'atome perd son unique électron, est le proton, dont les dimensions sont de plusieurs ordres de grandeur plus petites que les dimensions des cations de tous les autres éléments. De ce fait l'action polarisante du proton est tellement grande que l'hydrogène ne peut former des composés ioniques où il jouerait le rôle de cation. Les composés qu'il forme avec les éléments non métalliques même les plus actifs, le fluor notamment, sont des substances à liaison covalente polarisée.

L'atome d'hydrogène est susceptible non seulement de céder son électron, mais aussi de s'en associer un. Il se forme alors un ion hydrogène négatif ayant l'enveloppe électronique de l'hélium. C'est sous la forme de tels ions que l'hydrogène se trouve dans les composés avec certains métaux actifs. Ainsi l'hydrogène présente un caractère chimique dualiste et peut se comporter soit en oxydant, soit en réducteur. Dans la majorité des réactions il se comporte en réducteur et forme des composés où son degré d'oxydation est égal à $+1$. Dans ses réactions avec les métaux actifs il se comporte en oxydant et dans ces composés son degré d'oxydation est égal à $-1$.

Nous voyons ainsi que, cédant un électron, l'hydrogène présente des similitudes avec les métaux du premier groupe du système périodique, tandis que lorsqu'il s'associe un électron supplémentaire, il ressemble aux éléments non métalliques du septième groupe. Par suite dans le système périodique on place l'hydrogène soit dans le premier groupe, tout en l'indiquant entre parenthèses dans le groupe sept, soit on le place dans le septième groupe en le notant entre parenthèses dans le groupe un.

Les composés que l'hydrogène forme avec les métaux sont appelés *hydrures*. Les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont des sels, ce qui implique que les liaisons entre l'hydrogène et ces métaux sont ioniques. Les sels se présentent sous forme de cristaux blancs, et tous sont instables; au chauffage ils se décomposent en métal et en hydrogène. Sous l'action de l'eau, il se produit une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle l'ion $H^-$ se comporte en réducteur et l'hydrogène de l'eau en qualité d'oxydant:

$$H^{-1} = H^0 + e^-$$
$$H_2O + e^- = H^0 + OH^-$$

Les produits de ces réactions sont donc l'hydrogène et une base. Par exemple, l'hydrure de calcium réagit avec l'eau suivant l'équation

$$CaH_2 + 2H_2O = 2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

Cette réaction est utilisée pour mettre en évidence les traces d'humidité, ainsi que pour éliminer l'humidité.

En plus d'hydrures salins, on connaît des hydrures métalliques et polymérisés. Dans les hydrures métalliques les liaisons sont peu différentes des liaisons métalliques. Ces hydrures présentent une grande conductibilité électrique et un éclat métallique, mais sont très fragiles. Tels sont les hydrures de titane, de vanadium et de chrome. Dans les hydrures polymérisés (par exemple, les hydrures de zinc et d'aluminium) les atomes du métal sont liés entre eux par des liaisons hydrogène, de la même façon que dans les molécules des boranes (cf. § 217).

Si un jet d'hydrogène, sortant d'un orifice étroit, est mis en contact avec une flamme, il s'enflamme et brûle sans produire de lumière en donnant de l'eau

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Si on assure l'ignition d'un mélange formé par deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, la réaction entre les gaz se propage instantanément dans tout le volume du gaz et s'accompagne d'un effet explosif violent. Ce mélange est de ce fait appelé *gaz détonant*. La valeur standard de l'enthalpie de cette réaction par mole d'eau liquide formée est égale à —285,8 kJ et à —241,8 kJ si on la rapporte à une mole de vapeur d'eau. Ainsi la combustion de l'hydrogène s'accompagne d'un important dégagement de chaleur. La température de la flamme à l'hydrogène peut atteindre 2800 °C. La flamme oxyhydrique est utilisée pour la coupe et le soudage des métaux et pour la fusion de métaux réfractaires.

A basse température l'hydrogène ne réagit pratiquement pas avec l'oxygène. Un mélange de ces gaz reste inaltéré pendant des années. Mais si un mélange de ces gaz contenu dans un tube scellé est

porté à 300 °C, on constate qu'au bout de quelques jours il apparaît une petite quantité d'eau. A 500 °C l'hydrogène se combine en totalité avec l'oxygène en quelques heures et à 700 °C il se produit un brusque changement de chaleur et la réaction s'achève presque instantanément. Pour faire détoner ce mélange, il faut qu'en un point au moins la température atteigne 700 °C.

La faible vitesse de réaction entre l'hydrogène et l'oxygène à basse température est liée à sa grande énergie d'activation. Les molécules d'hydrogène et d'oxygène étant très stables, leurs chocs à la température ordinaire sont inefficaces. Ce n'est qu'à des températures moyennement hautes, lorsque l'énergie cinétique des molécules devient notable, certains chocs entre ces molécules deviennent suffisamment efficaces pour faire apparaître des centres actifs.

La mise en œuvre de catalyseurs permet d'accroître grandement la vitesse de réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Si on introduit, par exemple, un morceau d'amiante platiné (recouvert de platine finement divisé) dans un récipient contenant un mélange d'hydrogène et d'oxygène, la vitesse d'interaction augmente à un tel point qu'au bout de quelque temps le mélange détone.

Rappelons que la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène est une réaction en chaînes ramifiées (cf. § 62).

A haute température, l'hydrogène est susceptible de capter l'oxygène de nombreux composés, notamment des oxydes métalliques. Si, par exemple, on fait passer un courant d'hydrogène au-dessus de l'oxyde de cuivre porté à haute température, le cuivre est réduit :

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

C'est pour cela qu'en métallurgie l'hydrogène est utilisé pour la réduction de certains métaux non ferreux à partir de leurs oxydes. L'hydrogène est principalement utilisé dans l'industrie chimique pour les synthèses de l'hydrogène chloré (cf. § 121), de l'ammoniac (cf. § 138) qui à son tour sert à la fabrication de l'acide nitrique et d'engrais azotés, pour la synthèse de l'alcool méthylique (cf. § 169) et d'autres composés organiques. On l'utilise pour l'hydrogénation * des corps gras, du charbon et du pétrole. Par hydrogénation du charbon et du pétrole, on transforme les combustibles pauvres en combustibles de valeur.

L'hydrogène sert également au refroidissement des générateurs électriques de grande puissance, ses isotopes trouvent des applications en énergétique atomique (cf. §§ 36 et 72).

On peut s'attendre à ce que, dans un proche avenir, l'hydrogène trouvera une autre application fort importante : il pourra être utilisé

---

* L'hydrogénation consiste à fixer l'hydrogène aux molécules des substances traitées.

à grande échelle comme carburant. La raison en est que tous les carburants renfermant du carbone (charbon, pétrole, etc.) brûlent en donnant naissance à des substances polluant l'atmosphère. Ce ne sont pas seulement les substances directement nocives aux organismes vivants, comme l'oxyde de carbone CO, mais aussi le principal produit de la combustion de ces carburants — le bioxyde de carbone $CO_2$. Bien que le bioxyde de carbone ne soit pas un gaz toxique, une augmentation notable de sa teneur dans l'atmosphère terrestre réduit la transparence de l'air pour le rayonnement thermique réfléchi par la Terre. Or, cela peut entraîner des modifications climatiques nocives pour l'humanité. L'éventualité de ce processus se rapproche de plus en plus à mesure qu'augmente la masse de carburants consumés annuellement.

Comme le produit de la combustion de l'hydrogène est l'eau, le milieu ambiant n'est pas polué et c'est donc un carburant écologiquement inoffensif, puisque les rejets d'eau ne modifient pas la composition de l'atmosphère. D'autre part, le pouvoir calorifique par unité de masse d'hydrogène est près de trois fois plus grand que celui du pétrole et de quatre fois plus grand que celui de la houille. Il importe de noter aussi que les réserves naturelles de charbon, de pétrole et de gaz sont limitées, tandis que les masses énormes d'eau existant sur la Terre constituent une source pratiquement illimitée d'hydrogène. Il est notoire que le pétrole, le gaz naturel, le charbon et leurs produits sont des matières précieuses pour l'industrie, qu'il est inopportun de gaspiller en carburants.

Pour ces différentes raisons l'utilisation de l'hydrogène en qualité de carburant, notamment pour les moteurs automobile et d'aviation, est très prometteuse. On peut envisager deux modes d'utilisation de l'hydrogène : soit sa combustion directe dans les moteurs, soit son utilisation en qualité de réducteur dans les piles à combustible (cf. § 98).

*Hydrogène atomique.* A hautes températures les molécules d'hydrogène se dissocient en atomes :

$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

On peut réaliser cette réaction en portant à incandescence un fil de tungstène se trouvant dans une atmosphère raréfiée d'hydrogène. La réaction de dissociation est réversible et plus la température est élevée, plus la réaction est déplacée à droite. A 2000 °C le degré de dissociation (partie des molécules dissociées) n'est égal qu'à 0,1 %, à 3000 °C il est égal à 9 %, à 4000 °C à 62,5 % et à 5000 °C à 94,7 % (ces chiffres se rapportent au cas où le système se trouve à la pression atmosphérique normale).

On peut également préparer l'hydrogène atomique en faisant passer des effluves électriques dans de l'hydrogène moléculaire se trouvant sous une pression de 70 Pa. Les atomes d'hydrogène qui apparaissent dans ces conditions ne se recombinent pas aussitôt en molécules, ce qui permet d'étudier leurs propriétés.

La dissociation des molécules en atomes s'accompagne de l'absorption d'une grande quantité de chaleur:

$$H_2 = 2H \quad -436 \text{ kJ}$$

Il s'ensuit que les atomes d'hydrogène doivent avoir une activité chimique beaucoup plus grande que ses molécules. Pour que l'hydrogène moléculaire puisse entrer en réaction, les molécules doivent d'abord se décomposer en atomes, ce qui entraîne une grande dépense d'énergie. Dans le cas d'atomes d'hydrogène, cette dépense d'énergie est évidemment inexistante.

Aussi l'hydrogène atomique, dès la température ordinaire, réduit de nombreux oxydes métalliques, se combine au soufre, à l'azote et au phosphore; il réagit avec l'oxygène en donnant de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène).

**117. Le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$.** Le peroxyde d'hydrogène est un liquide sirupeux incolore, d'une densité égale à 1,45 g/cm³, qui se solidifie à —0,48 °C. C'est une substance peu stable, susceptible de se décomposer avec explosion en eau et en oxygène en dégageant une grande quantité de chaleur:

$$2H_2O_2(l) = 2H_2O(l) + O_2 \quad +197{,}5 \text{ kJ}$$

Les solutions aqueuses du peroxyde d'hydrogène sont plus stables; à l'abri de la chaleur elles peuvent subsister pendant longtemps. Le *perhydrol* est le nom de la solution de peroxyde d'hydrogène (à 30 % de $H_2O_2$) qui est vendue dans le commerce. Elle renferme, tout comme les solutions plus concentrées, des stabilisants.

La décomposition de l'eau oxygénée est accélérée par les catalyseurs. Si on introduit, par exemple, dans une solution de peroxyde d'hydrogène une petite quantité de bioxyde de manganèse $MnO_2$, on provoque une réaction intense donnant lieu à un dégagement d'oxygène. Parmi les catalyseurs accélérant la décomposition du peroxyde d'hydrogène on trouve le cuivre, le fer, le manganèse ainsi que les ions de ces métaux. Des traces de ces métaux suffisent parfois pour provoquer la décomposition de $H_2O_2$.

Le peroxyde d'hydrogène est un produit intermédiaire de la combustion de l'hydrogène; comme la température de la flamme à l'hydrogène est très élevée, le peroxyde formé se décompose aussitôt en eau et en oxygène. Si cependant on dirige la flamme à l'hydrogène sur un morceau de glace, on pourra déceler dans l'eau formée des traces de peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène se forme également dans la réaction entre l'hydrogène atomique et l'oxygène.

Dans l'industrie on produit le peroxyde d'hydrogène surtout par des procédés électrochimiques, notamment par oxydation anodique des solutions d'acide sulfurique ou d'hydrosulfate d'ammonium, suivie de l'électrolyse de l'acide persulfurique $H_2S_2O_8$ formé (cf. § 132). Ces processus peuvent être décrits par le schéma suivant:

$$2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e^-$$

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Dans la molécule de peroxyde d'hydrogène les atomes d'hydrogène sont liés aux atomes d'oxygène par des liaisons covalentes; les atomes d'oxygène sont liés entre eux par une liaison simple. La structure du peroxyde d'hydrogène s'exprime par la formule de constitution H—O—O—H.

La molécule $H_2O_2$ est fortement polaire ($\mu$ = 2,13 D); ce caractère polaire résulte de sa configuration spatiale (fig. 107).

Comme les liaisons entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène sont polarisées (les électrons partagés étant attirés vers l'oxygène), en solutions aqueuses, sous l'influence des molécules polaires de l'eau, le peroxyde d'hydrogène peut libérer des ions hydrogène et se comporter comme un acide. Le peroxyde d'hydrogène est un acide dibasique très faible ($K_1 = 2,6 \cdot 10^{-12}$). En solution aqueuse il se dissocie en ions (à un taux très faible):

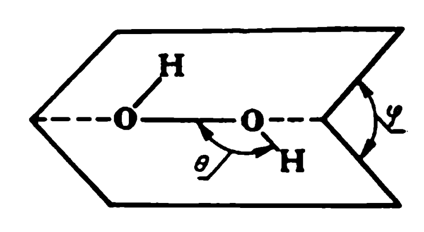


Fig. 107. Schéma de la structure de la molécule $H_2O_2$. L'angle θ diffère peu de 100°, l'angle φ est voisin de 95°. Longueur de la liaison O—H est 0,097 nm, longueur de la liaison O—O est 0,149 nm.

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$$

La deuxième étape de dissociation

$$HO_2^- \rightleftharpoons H^+ + O_2^{2-}$$

ne se réalise pratiquement pas, car elle est bloquée par la présence de l'eau dont la dissociation produit plus d'ions hydrogène que celle du peroxyde d'hydrogène. Si cependant on fixe les ions hydrogène (par addition d'un alcali, par exemple), la deuxième étape de la dissociation se manifeste.

Le peroxyde d'hydrogène réagit directement avec certaines bases en donnant des sels. Ainsi en faisant agir le peroxyde d'hydrogène sur une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum, on provoque la précipitation du sel de baryum du peroxyde d'hydrogène:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 \downarrow + 2H_2O$$

Les sels du peroxyde d'hydrogène portent le nom de *peroxydes*. Ils sont constitués par des ions positifs du métal et des ions négatifs $O_2^{2-}$ dont la structure électronique est

$$[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}::\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$$

Le degré d'oxydation de l'oxygène dans le peroxyde d'hydrogène est égal à —1, valeur intermédiaire entre le degré d'oxydation de l'oxygène dans la molécule d'eau (—2) et celui de l'oxygène moléculaire (0). De ce fait le peroxyde d'hydrogène manifeste aussi bien des propriétés d'oxydant que des propriétés de réducteur et présente donc une dualité d'oxydo-réduction. Cependant ce sont les propriétés oxydantes qui prédominent, car le potentiel standard du système

électrochimique

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$$

où $H_2O_2$ est l'oxydant, est égal à 1,766 V, tandis que le potentiel standard du système électrochimique

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$$

où le peroxyde d'hydrogène est le réducteur, n'est égal qu'à 0,682 V. Cela signifie que le peroxyde d'hydrogène peut oxyder toutes les substances dont la valeur de $\varphi^\circ$ est inférieure à 1,776 V et ne peut réduire que les substances dont le potentiel $\varphi^\circ$ est supérieur à 0,682 V. En se reportant au tableau 21 on constate que le premier groupe comporte beaucoup plus de substances que le second.

Un exemple de réaction où $H_2O_2$ se comporte comme oxydant est la réaction d'oxydation du nitrite de potassium:

$$KNO_2 + H_2O_2 = KNO_3 + H_2O$$

Un autre exemple est la libération de l'iode de l'iodure de potassium

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH$$

Le comportement réducteur du peroxyde d'hydrogène est illustré par sa réaction avec l'oxyde d'argent (I):

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

ainsi que par sa réaction avec une solution acide de permanganate de potassium:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = \\ = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

En additionnant les équations décrivant, d'une part, la réduction du peroxyde d'hydrogène et, d'autre part, son oxydation, on obtient l'équation d'autooxydation-d'autoréduction du peroxyde d'hydrogène:

$$\begin{array}{rl} + & H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O \\ & H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^- \\ \hline & 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \end{array}$$

C'est l'équation de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Les applications du peroxyde d'hydrogène sont fondées sur son pouvoir d'oxydation et sur l'innocuité du produit de sa réduction ($H_2O$). On l'utilise pour le blanchiment des tissus et des fourrures, en thérapeutique (la solution à 3 % est un désinfectant), dans l'industrie alimentaire (conserves alimentaires), en agriculture pour l'assainissement des semences, ainsi que dans la fabrication de composés

organiques. des polymères et des matériaux poreux. Dans la technique des fusées le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme oxydant puissant.

On utilise aussi le peroxyde d'hydrogène pour la rénovation des tableaux anciens, peints avec des peintures à l'huile et qui ont pris une couleur sombre, du fait que le blanc de plomb (céruse) s'est transformé en sulfure de plomb noir sous l'action des traces d'hydrogène sulfuré contenues dans l'air. Le lavage au peroxyde d'hydrogène permet d'oxyder le sulfure de plomb en sulfate de plomb de couleur blanche:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

# BIBLIOGRAPHIE


*Агафошин Н. П.* Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. М., «Просвещение», 1973, 208 с.
*Ария С. М., Семенов И. Н.* Краткое пособие по химии переходных элементов. Л., Изд. ЛГУ, 1972, 142 с.
*Астахов К. В.* Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М., «Знание», 1969, 79 с.
*Ахметов Н. С.* Неорганическая химия. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1975, 670 с.
*Балезин С. А., Бесков С. Д.* Выдающиеся русские ученые-химики. Изд. 2-е. М., «Просвещение», 1972, 222 с.
*Barnard A.* Theoretical Basis of Inorganic Chemistry, New York, 1965.
*Bosolo F., Johnson R.* Coordination Chemistry. The Chemistry of Metal Complexes, New York, 1964.
*Gray H.* Electrons and Chemical Bonding, New York, 1965.
*Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. Изд. 3-е. М. — Л., «Химия», 1966, 631 с.
*Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. Изд. 3-е. М., «Химия», 1976, 507 с.
*Зайцев О. С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии. Изд. МГУ, 1973, 295 с.
*Karapétiantz M., Drakine S.* Structure de la matière. Editions Mir, Moscou, 1980.
*Karapétiantz M.* Initiation à la théorie des phénomènes chimiques. Editions Mir, Moscou, 1978.
*Campbell J.* Why do Chemical Reactions Occur? New York, 1965.
*Campbell J.* Chemical Systems, t. 1-3, San Francisco, 1970.
*Cotton F., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text, t. 1-3, New York.
*Красовицкая Т. И.* Электронные структуры атомов и химическая связь. М., «Просвещение», 1972, 223 с.
Краткая химическая энциклопедия. Т. I-V. М., «Советская энциклопедия», 1961-1967.
*Кудрявцев А. А.* Составление химических уравнений. Изд. 4-е. М., «Высшая школа», 1968, 369 с.
*Михайленко Я. И.* Курс общей и неорганической химии. М., «Высшая школа», 1966, 664 с.
*Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Т. 1 и 2. Изд. 3-е. М., «Химия», 1973.
*Nenitescu C.* Chimie General, Bucuresti, 1963.
*Pimentel G., Spratley R.* Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics, San Francisco, 1970.
*Pauling L.* General Chemistry. 3rd ed., San Francisco, 1970.
*Remy H.* Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. 1-2. Leipzig, 1960.
*Семишин В. И.* Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. М., «Химия», 1972, 187 с.
*Sienko M., Plane R., Hester R.* Inorganic Chemistry. Principles and Elements, New York, 1965.


24—0984

*Spice J.* Chemical Binding and Structure, Oxford, 1964.
*Трифонов Д. Н.* Структура и границы периодической системы. М., Атомиздат, 1969, 271 с.
*Щукарев С. А.* Неорганическая химия. Т. 1 и 2. М., «Высшая школа», 1970-1974.

**Les unités SI de base**

| Grandeur | Unité SI | |
|---|---|---|
| | nom | symbole |
| *Unités principales* | | |
| Longueur | mètre | m |
| Masse | kilogramme | kg |
| Temps | seconde | s |
| Intensité de courant électrique | ampère | A |
| Température | kelvin | K |
| Quantité de matière | mole | mol |
| *Unités SI dérivées* | | |
| Force | newton | N |
| Pression | pascal | Pa |
| Energie, travail, quantité de chaleur | joule | J |
| Puissance | watt | W |
| Quantité d'électricité | coulomb | C |
| Tension électrique, potentiel électrique | volt | V |
| Résistance électrique | ohm | Ω |
| Conductance | siemens | S |

**Relations entre quelques unités hors système et les unités SI**

| Grandeur | Nom de l'unité | Equivalence en unités SI |
|---|---|---|
| Longueur | micron ou micromètre (μm) | $1 \cdot 10^{-6}$ m |
| | angstrœm (Å) | $1 \cdot 10^{-10}$ m |
| Pression | atmosphère (atm) | $1,01325 \cdot 10^{5}$ Pa |
| | millimètre de mercure (mm Hg) ou torr | 133,322 Pa |
| | bar | $1 \cdot 10^{5}$ Pa |
| Energie, travail, quantité de chaleur | électron-volt (eV) | $1,60219 \cdot 10^{-19}$ J |
| | calorie (cal) | 4,1868 J |
| | kilocalorie (kcal) | 4186,8 J |

*Valeurs des constantes fondamentales*

| | |
|---|---|
| Vitesse de la lumière dans le vide | $c = 2,9979246 \cdot 10^{8}$ m/s |
| Charge d'électron | $e = 1,602189 \cdot 10^{-19}$ C |
| Constante de Planck | $h = 6,62618 \cdot 10^{-34}$ J·s |
| Nombre d'Avogadro | $N = 6,022045 \cdot 10^{23}$ mol$^{-1}$ |
| Nombre de Faraday | $F = 9,64846 \cdot 10^{4}$ C/mol |
| Constante des gaz | $R = 8,3144$ J/(mol·K) |

# INDEX DES NOMS

# INDEX DES MATIÈRES

# TABLE DES MATIÈRES

